



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Katri Pihlava

**Kiinteiden kerran varattujen aerosolihiukkasten generointi laajalla
hiukkaskokoalueella**

Diplomityö

Tarkastajat: prof. Jorma Keskinen ja
TkT Jaakko Yli-Ojanperä
Tarkastajat ja aihe hyväksytty
Luonnontieteiden tiedekuntaneuvoston
kokouksessa 04.09.2013

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

Katri Pihlava: Kiinteiden kerran varattujen aerosolihiukkasten generointi laajalla hiukkaskokoalueella

Diplomityö, 59 sivua, 7 liitesivua

Kesäkuu 2014

Pääaine: teknillinen fysiikka

Tarkastajat: prof. Jorma Keskinen ja TkT Jaakko Yli-Ojanperä

Avainsanat: SCAR, kiinteä aerosolihiukkanen, kondensaatio, heterogeeninen nukleatio, homogeeninen nukleatio, kalibrointi

TTY:n Aerosolifysiikan laboratoriossa kehitetyllä SCAR-laitteistolla voidaan tuottaa aerosolimittalaitteiden kalibrointiin ominaisuuksiltaan hyvin määriteltäviä aerosolia. Toistaiseksi SCAR:illa on pystytty tuottamaan ainoastaan nestemäisiä aerosolihiukkasia. Kuitenkin mittalaitteen toiminta voi riippua hiukkasen olomuodosta, minkä takia laitteet pitäisi pystyä kalibroimaan myös kiinteillä aerosolihiukkasilla.

Tämän työn tarkoituksena oli tuottaa SCAR:illa kiinteitä aerosolihiukkasia ja määrittää tuotettavien hiukkasten ominaisuudet mahdollisimman kattavasti. Tätä varten SCAR:issa käytettiin uutta kiinteiden hiukkasten kasvatusosaa. Työn pääpaino on kokeellisissa mittauksissa, joiden tavoitteena oli selvittää laitteiston eri parametrien vaikutus hiukkasten kasvuun sekä karakterisoida kalibroinnin kannalta aerosolihiukkasten oleelliset ominaisuudet, joita ovat muun muassa hiukkasten sähkövaraus ja tiheys.

Kiinteitä aerosolihiukkasia onnistuttiin tuottamaan steariinihapolla laajalla hiukkaskokoalueella $0.01 - 2 \mu\text{m}$. Aerosolin kokojakaumat ovat kapeita ja hiukkasen keskimääräinen sähkövaraus aerosolissa on yhden alkeisvarauksen suuruinen noin 400 nanometrin hiukkaskokoon saakka, jonka jälkeen aerosoliin alkaa muodostua myös neutraaleja hiukkasia. Neutraalit hiukkaset voidaan kuitenkin poistaa aerosolista kokonaan. Toinen hiukkasten ominaisuuksiin liittyvä ongelma on hiukkasten tiheys, joka riippuu hiukkaskoosta noin 500 nm:n kokoon saakka. Tätä suurempien hiukkasten tiheys vastaa steariinihapon bulkkitiheyttä.

Tässä työssä tehdyn tutkimuksen myötä SCAR:illa voidaan jatkossa kalibroida eri mittausmenetelmiä hyödyntäviä mittalaitteita sekä nestemäisillä että kiinteillä aerosolihiukkasilla. Laitteistoa tulisi kehittää siten, että kaikkien hiukkasten tiheys olisi hyvin määriteltä. Työssä tuotetut hiukkaset mahdollistavat tulevaisuudessa kalibrointien lisäksi kiinteiden steariinihappohiukkasten ominaisuuksien tutkimisen laajalla hiukkaskokoalueella.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering Technology

Katri Pihlava : Generation of single charged solid aerosol particles in a wide size range

Master of Science Thesis, 59 pages, 7 Appendix pages

June 2014

Major: Advanced engineering physics

Examiner: Prof. Jorma Keskinen and PhD Jaakko Yli-Ojanperä

Keywords: SCAR, solid aerosol particle, condensation, heterogeneous nucleation, homogeneous nucleation, calibration

SCAR is a validated number concentration reference developed at the Aerosol Physics Laboratory of TUT. The aerosol that can be generated with SCAR is well defined and used in calibrations of aerosol measurement devices. Until now SCAR has been used to generate only liquid aerosol particles. In order to ensure the characteristics of a measurement device in the case of solid particles, it is necessary to carry out the calibrations also with solid aerosol particles.

The purpose of this Master's thesis was to generate aerosol with solid aerosol particles with SCAR. To reach this goal, a new part for generating solid aerosol particles was used. The main focus of the thesis was in experimental measurements. The most important goals were to study the effect of different parameters of the device on the growth of the aerosol particles as well as characterise the properties of the particles of great importance in calibration procedures.

Solid aerosol particles were successfully generated in a wide size range from 0.01 to 2 μm by using stearic acid. The size distribution of the aerosol is narrow and the particles are singly charged up to size 400 nanometers. Around this particle size, however, the homogeneous nucleation of the condensating vapor starts forming neutral particles into the aerosol. The neutral particles can however be completely eliminated from the aerosol. Another problem occurs from the density of the particles which depends on their size up to particle size 500 nm. The density of the particles larger than 500 nm is the bulk density of stearic acid.

The research performed in this thesis enables using the SCAR to carry out calibrations of various aerosol measurement devices with both liquid and solid aerosol particles. The next step in the development of SCAR should aim to solve the problem of non-uniform density. Once the problem of the density is resolved, the solid aerosol particles produced in this thesis provides an opportunity to research the properties of solid particles in a wide size range using only one material.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston fysiikan laitoksella aerosolifysiikan laboratoriossa osana CLEENin MMEA-ohjelmaa (WP4.5.1).

Ensimmäisenä haluan kiittää tekniikan tohtori Jaakko Yli-Ojanperää mielenkiintoisesta ja haastavasta opinnäytetyön aiheesta. Työn aikana käydyt lukuisat keskustelut aerosolifysiikan ilmiöiden tiimoilta ovat olleet korvaamaton apu tätä työtä tehdessä. Haluan kiittää myös aerosolifysiikan laboratorion johtajaa professori Jorma Keskistä mahdollisuudesta työskennellä mielenkiintoisten aiheiden parissa jo muutaman vuoden takaisista kesätöistä lähtien. Diplomi-insinööri Juha Harraa haluan kiittää etenkin avusta näytteiden keräämiseen liittyvissä ongelmissa. Viihtyisän työilmapiirin luomisessa ovat olleet osana kaikki laboratorion työntekijät. Etenkin kahvihuoneen vähemmän asialliset keskustelut ovat tarjonneet hyvää vastapainoa arkipäiviin.

Työn teosta tuskin tulisi mitään, jos en välillä sulkisi pois mielestäni ilmassa leijuvia hiukkasia ja keskittyisi johonkin aivan muuhun. Kaikki sisarukseni ja ystäväni vuosien varrelta ovat pitäneet huolta siitä, että vapaa-aikani ei kulu peukaloita pyöritellen. Erityisen suuri kiitos tästä kuuluu rakkaille Huittisten tytöilleni, joiden kanssa elämä ei ole käynyt tylsäksi. Lopuksi nöyrän kiitoksen haluan esittää vanhemmilleni Soilelle ja Voittolle, jotka ovat tukeneet opintojani kaikin mahdollisin keinoin.

Tampereella 22. Toukokuuta 2014

Katri Pihlava

SISÄLLYS

| | |
|--|----|
| 1. Johdanto | 1 |
| 2. Aerosolihiukkasen muodostuminen ja kasvu | 3 |
| 2.1 Olomuodot ja faasimuutokset | 3 |
| 2.2 Höyrynpaine | 5 |
| 2.3 Nukleatio | 9 |
| 3. Aerosolifysiikan mittalaitteita | 11 |
| 3.1 Varaajat | 11 |
| 3.2 Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto (DMA) | 11 |
| 3.3 Kondensaatiohiukkaslaskuri (CPC) | 13 |
| 3.4 Liikkuvuuskokoluokittelijat (DMPS ja SMPS) | 15 |
| 3.5 Sähköinen alipaineimpaktori (ELPI) | 16 |
| 3.6 SCAR-laitteisto | 17 |
| 4. Mittalaitteiden kalibrointi | 21 |
| 4.1 Kalibroinnin merkitys ja käsitteitä | 21 |
| 4.2 Aerosolifysiikan mittalaitteiden kalibrointi | 22 |
| 4.3 Kokostandardit | 23 |
| 4.4 Lukumääräpitoisuusstandardit | 25 |
| 5. Kiinteiden aerosolihiukkasten tuottaminen SCAR:illa | 27 |
| 5.1 Tavoitteet ja lähtökohdat | 27 |
| 5.2 Kasvatusaineen valinta | 31 |
| 5.3 Aerosolin ominaisuuksia karakterisoivat mittaukset | 36 |
| 5.3.1 Hiukkaskokojakauman kasvu ja muoto | 37 |
| 5.3.2 Hiukkasten muoto ja tiheys | 37 |
| 5.3.3 Homogeeninen nukleatio | 40 |
| 5.4 Aerosolin ominaisuudet | 41 |
| 5.4.1 Hiukkaskokojakauman kasvu ja muoto | 41 |
| 5.4.2 Hiukkasten muoto ja tiheys | 43 |
| 5.4.3 Homogeeninen nukleatio | 45 |
| 6. Testimittauksia | 48 |
| 7. Päätelmät | 51 |
| Lähteet | 53 |
| A. Liitteet | 60 |
| A.1 ELPI:n katkaisukoot | 60 |
| A.2 Tilavuuspitoisuuden määrittäminen DMPS-jakaumasta | 61 |
| A.3 Käyttöohje | 63 |
| A.4 SEM-kuva | 65 |
| A.5 Esimerkki SA-hiukkasilla mitatusta keräystehokkuuskäyrästä | 66 |

LYHENTEET JA MERKINNÄT

Latinalaiset symbolit

| | |
|------------------|--|
| C_c | Cunninghamin liukukorjauskerroin |
| C_v | Tilavuuspitoisuus |
| d_a | Aerodynaaminen koko |
| D_j | Suuttimen läpimitta impaktorissa |
| d_p | Aerosolihiukkasen läpimitta |
| D_v | Diffuusiokerroin |
| d_{50} | Katkaisukoko |
| e | Alkeisvaraus ($1.602 \cdot 10^{-19}$ C) |
| E_k | Keräystehokkuus |
| f | Taajuus |
| GMD | Geometrinen keskihalkaisija (eng. Geometric Mean Diameter) |
| GSD | Geometrinen keskihajonta (eng. Geometric Standard Deviation) |
| ΔH | Entalpia |
| I | Sähkövirta |
| k | Lämmönjohtavuus |
| L | Latenttilämpö |
| l | Putken pituus |
| m | Massa |
| M | Moolimassa |
| n | Alkeisvarausten lukumäärä |
| n_{mol} | Ainemäärä |
| N | Lukumääräpitoisuus |
| N_0 | Neutraalien hiukkasten lukumääräpitoisuus |

| | |
|-------------|---|
| P | Paine |
| $P(n)$ | Varautumistodennäköisyys |
| P_i | Höyryn osapaine |
| $P_s(T)$ | Höyrynpaine lämpötilassa T |
| Q | Tilavuusvirtaus |
| \dot{q}_c | Konvektiivisen lämmönsiirron nopeus |
| Q_{ex} | DMA:n poistovirtauksen tilavuusvirtaus |
| Q_{mono} | DMA:n näytevirtauksen tilavuusvirtaus |
| Q_{poly} | DMA:n näytteenoton tilavuusvirtaus |
| Q_{sh} | DMA:n suojailman tilavuusvirtaus |
| q_{sp} | Sulamislämpö |
| r | Kondensaatioputken säde |
| R | Molaarinen kaasuvakio (8.31451 J/mol·K) |
| R_1 | DMA:n sisäsylinterin säde |
| R_2 | DMA:n ulkosylinterin säde |
| S_R | Saturaatiosuhde |
| Stk_{50} | Stokesin luku katkaisukoolle |
| T | Lämpötila |
| t_{res} | Vasteaika |
| T_{sp} | Sulamispiste |
| U | Jännite |
| u | Virtausnopeus impaktorin suuttimessa |
| V | Tilavuus |
| Z | Liikkuvuus |
| Z^* | Karakteristinen liikkuvuus |

Alaindeksit

| | |
|------|----------------------------------|
| e | Esilämmitin |
| g | Kaasu |
| high | CPC:n high flow -tilavuusvirtaus |
| j | Jälkilämmitin |
| l | Neste |
| low | CPC:n low flow -tilavuusvirtaus |
| s | Saturaattori |

Kreikkalaiset symbolit

| | |
|----------------------|---|
| γ | Pintajännitys |
| η | Väliaineen viskositeetti |
| η_{FCAE} | FCAE:n havainnointitehokkuus |
| λ | Vapaa matka |
| ρ | Tiheys |
| ρ_0 | Veden tiheys, (1000 kg/m ³) |
| χ | Muototekijä |

Lyhenteet

| | |
|------|--|
| AIM | TSI:n mittausohjelma (eng. Aerosol Instrument Manager) |
| APM | Massan perusteella hiukkasia luokitteleva laite (eng. Aerosol Particle Mass Analyzer) |
| AIST | The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology |
| BIPM | Kansainvälinen painojen ja mittojen toimisto (Bureau International des Poids et Mesures) |
| CAST | Nokihiukkasia tuottava aerosolistandardi (eng. Combustion Aerosol Standard) |
| CPC | Kondensaatiohiukkaslaskuri (eng. Condensation Particle Counter) |

| | |
|-------|---|
| DMA | Differentiaallinen liikkuvuusanalysaattori (eng. Differential Mobility Analyzer) |
| DMPS | Differentiaallinen liikkuvuuskokoluokittelija (eng. Differential Mobility Particle Sizer) |
| DOS | Di-oktyyli sebakaatti (eng. Di-octyl sebacate) |
| ELPI | Sähköinen alipaineimpaktori (eng. Electrical Low Pressure Impactor) |
| FCAE | Faradayn kuppi aerosolielektrometri (eng. Faraday Cup Aerosol Electrometer) |
| IAG | Mustesuihku aerosoligeneraattori (eng. Inkjet Aerosol Generator) |
| LA | Lauriinihappo (eng. Lauric acid) |
| MFC | Massavirtasäädin (eng. Mass Flow Controller) |
| MIKES | Mittatekniikan keskus |
| PSL | Polystyreeni |
| SA | Steariinihappo (eng. Stearic acid) |
| SEM | Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (eng. Scanning Electron Microscope) |
| SMPS | Skannaava liikkuvuuskokoluokittelija (eng. Scanning Mobility Particle Sizer) |
| SCAR | Kerran varattuja hiukkasia tuottava aerosolireferenssi (eng. Single Charged Aerosol Reference) |
| VOAG | Väpähtelevään aukkoon perustuva aerosoligeneraattori (eng. Vibrating Orifice Aerosol Generator) |

1. JOHDANTO

Aerosolin muodostaa systeemi, jossa kaasussa leijuu kiinteitä tai nestemäisiä hiukkasia. Aerosoliksi voidaan tämän määritelmän nojalla kutsua mitä tahansa systeemiä, jossa kaasu muodostaa yhden komponentin ja hiukkaset toisen. Kaikille arkielämästä tuttuja aerosoleja ovat esimerkiksi ilmassa leijaileva katupöly tai vesipisaroiden ja ilman muodostama sumu. Aerosolitutkimuksen kannalta kiinnostavimpien kohteiden aerosolihiukkaset vaihtelevat kooltaan muutamista nanometreistä kymmeniin mikrometreihin. Luonnollisten hiukkaslähteiden lisäksi antropogeeniset hiukkaslähteet ja niiden vaikutukset ovat jo pitkään olleet yksi tärkeimmistä tutkimuskohteista. Aerosolit muun muassa heikentävät näkyvyyttä, ja niillä on merkittävä rooli monissa ilmakehän kemiallisissa ja fysikaalisissa prosesseissa mukaan lukien globaalissa ilmastonmuutoksessa (Pöschl, 2005).

Hiukkasten terveysvaikutukset nousivat tärkeäksi tutkimuskohteeksi 1990-luvulla, kun korkeiden hiukkaspitoisuuksien osoitettiin olevan yhteydessä kasvavaan sairastuvuuteen ja kuolleisuuteen (Pope *et al.*, 1991, Dockery ja Pope, 1994). Useista fysiologisista syistä terveydelle haitallisia ovat etenkin ultrapienet hiukkaset eli läpimitaltaan alle sadan nanometrin kokoiset aerosolihiukkaset (Ibald-Mulli *et al.*, 2004, Pöschl, 2005, Pope ja Dockery, 2006). Pienen kokonsa ansiosta ultrapienet hiukkaset voivat tunkeutua suuria hiukkasia helpommin sisätiloihin ja sisäänhengitettynä kantautua pitkälle keuhkoihin, mistä hiukkasten pinnalle kiinnittyneet kemikaalit pääsevät edelleen kulkeutumaan ihmisen verenkiertoon (Pope ja Dockery, 2006). Altistuminen korkeille hiukkaspitoisuuksille muun muassa lisää hengityselinsairauksien sekä sydän- ja verisuonitautien riskiä, alentaa keuhkojen toimintakykyä ja lisää kuolleisuutta (Pope *et al.*, 1991, Dockery ja Pope, 1994, Pope *et al.*, 1995).

Tyypillisiä antropogeenisiä hiukkaslähteitä ovat teollisuuden ja liikenteen erilaisissa polttoprosesseissa muodostuvat päästöt. Tyypillisessä dieselajoneuvon tuottamassa päästössä ultrapienien hiukkasten osuus on vain 1 – 20 % hiukkasten massasta, mutta lukumäärää tarkasteltaessa ultrapienien hiukkasten osuus voi olla yli 90 % (Kittelson, 1998). Näin ollen aiemmin pelkästään massapitoisuuden avulla määriteltävien päästörajoitusten PM_{2.5} ja PM₁₀ (EC, 2008) lisäksi EU:n uusimmas-
sa ajoneuvoluokituksessa (EURO 5/6) uusien dieselajoneuvojen päästörajoitukset annettiin myös hiukkaslukumääräpitoisuudelle (EC, 2007, 2008). Päästörajoitusten lisäksi esimerkiksi puhdastilojen puhtaus määritellään hiukkaslukumääräpitoisuu-

teen perustuen (ISO14644-1). Esimerkiksi nämä rajoitukset luovat tarpeen lukumääräpitoisuuden tarkkoihin mittauksiin.

Teollisuuden tarpeiden lisäksi tieteellisen tutkimuksen tekeminen edellyttää kykyä osoittaa käytettyjen menetelmien ja niiden avulla saavutettujen tulosten validius. Ainoa vertailukelpoisen tuloksen mahdollistava tekijä on siten kalibroitujen mittalaitteiden käyttö. Hyvän mittalaitteen näyttämän tulisi mahdollisimman tarkasti vastata mitattavan suureen todellista arvoa, mutta käytännössä yksikään laite ei toimi täydellisellä tarkkuudella. Laitteen kalibroinnilla voidaan määrittää laitteen näyttämän ja suureen absoluuttisen arvon suhde, jonka myötä mittalaitteen näyttämä voidaan korjata vastaamaan niin sanotusti oikeaa arvoa.

Yli-Ojanperä *et al.* (2010) kehittämällä SCAR-laitteistolla (eng. Single Charged Aerosol Reference) voidaan tuottaa testiaerosolia aerosolimittalaitteiden kalibroimiseksi. Testiaerosolilla tässä työssä tarkoitetaan aerosolia, jonka kalibroinnin kannalta oleelliset suureet tunnetaan tarkasti. Mittalaitteen toimintaperiaatteesta riippuen oleellisia suureita voivat olla esimerkiksi aerosolihiukkasten lukumääräpitoisuus, keskimääräinen sähkövaraus, olomuoto, muoto ja tiheys. SCAR:illa voidaan generoida nestemäisiä aerosolihiukkasia aina kymmenestä nanometristä mikrometreihin saakka siten, että jokaisella hiukkasella on yhden alkeisvarauksen suuruinen sähkövaraus (Yli-Ojanperä *et al.*, 2010, 2012). Lisäksi aerosolin absoluuttinen lukumääräpitoisuus pystytään tarkasti määrittämään. Näin ollen SCAR:illa voidaan kalibroida sekä mittalaitteiden lukumääräpitoisuus- että kokovaste nestemäisillä aerosolihiukkasilla.

Mittalaitteen kalibrointi nestemäisillä hiukkasilla ei kuitenkaan takaa, että laite toimii vastaavalla tavalla mitattaessa aerosolia, joka sisältää kiinteitä hiukkasia. Tämän takia olisi tärkeää pystyä suorittamaan kalibrointeja myös kiinteillä aerosolihiukkasilla. Tämän työn tavoitteena on tuottaa SCAR:illa kiinteitä aerosolihiukkasia ja tutkia tuotettavan aerosolin ominaisuuksia. Työssä perehdytään aerosolihiukkasen muodostumiseen ja kasvuun liittyviin ilmiöihin sekä tehdään lyhyt katsaus aerosolimittalaitteiden kalibrointimenetelmiin. Kokeellisilla mittauksilla pyritään selvittämään, miten ja mitkä laitteiston parametrit vaikuttavat hiukkasten kokojakau-
man kasvuun. Myös yksittäisten hiukkasten ominaisuudet pyritään määrittämään mahdollisimman tarkasti, jotta jatkossa SCAR:illa pystyttäisiin kalibroimaan monipuolisesti erilaisia aerosolimittalaitteita sekä kiinteillä että nestemäisillä aerosolihiukkasilla.

2. AEROSOLIHUUKKASEN MUODOSTUMINEN JA KASVU

Aerosolihiukkasten muodostuminen ja kasvu vaativat tietyt olosuhteet, jotka riippuvat muun muassa aerosolin muodostavan kaasun- ja hiukkasfaasin termodynaamisista ominaisuuksista. Jotta aerosoleja voidaan tuottaa laboratoriossa, on muodostumisen ja kasvun mekanismit tunnettava. Tässä kappaleessa käydään läpi lyhyesti aineen olomuotojen termodynamiikkaa ja esitellään aerosolihiukkasten muodostukseen ja kasvuun vaikuttavia tekijöitä ja fysikaalisia ilmiöitä.

2.1 Olomuodot ja faasimuutokset

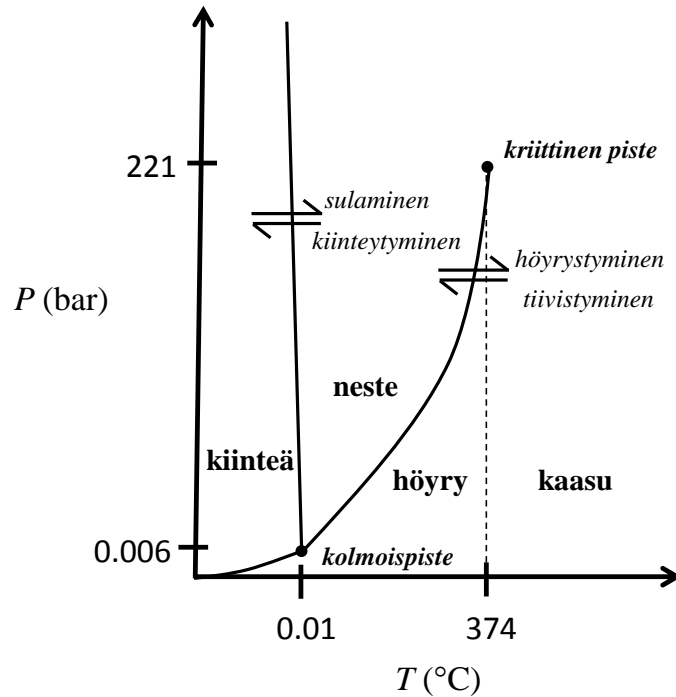
Aineen olomuodot eli faasit voidaan karkeasti jakaa kolmeen luokkaan, kiinteään, nesteeseen ja kaasuun. Tätä perusjaottelua voidaan tarvittaessa laajentaa. Esimerkiksi hiilen kiinteä olomuoto luokitellaan usein kiderakenteen perusteella timanttiin ja grafiittiin. Suprajohtavien nesteiden yhteydessä puolestaan normaali nestefaasi erotetaan superfluidista olomuodosta. (Schroeder, 2000) Aerosolitieteissä perusjaottelu riittää yleensä hyvin, mutta usein höyryä ja kaasua pidetään erillisinä faaseina. Höyryn käsitteeseen palataan myöhemmin tässä luvussa.

Hiukkasten tilavuus aerosolissa on kaasun tilavuuteen nähden hyvin pieni, joten ideaalikaasun tilanyhtälöä voidaan useimmiten soveltaa aerosoleihin. Ideaalikaasun tilanyhtälö on muotoa

$$PV = n_{\text{mol}}RT, \quad (2.1)$$

jossa P on kaasun paine, V tilavuus, n_{mol} ainemäärä, $R = 8.31451 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ molaarinen kaasuvakio ja T lämpötila. (Schroeder, 2000) Aineen ja sen ympäristön tilasta riippuu, mikä olomuodoista on aineelle energeettisesti suotuisin. Puhuttaessa ympäristön tilasta tässä työssä tarkoitetaan vallitsevaa painetta ja lämpötilaa. Pienetkin muutokset ympäristön tilassa voivat aiheuttaa muutoksia aineen olomuodossa. Faasidiagrammi on helppo tapa havainnollistaa lämpötilan ja paineen vaikutusta aineen olomuotoihin ja olomuodonmuutoksiin. Faasidiagrammin muoto on kullekin aineelle ominainen ja riippuu tarkasteltavan aineen termodynaamisista ominaisuuksista. Kuvassa 2.1 on periaatekuva veden faasidiagrammista.

Faasidiagrammissa faaseja erottavat rajat kuvaavat olosuhteita, joissa kaksi faasia



Kuva 2.1: Periaatekuva veden faasidiagrammista. (mukaillen Schroeder, 2000)

ovat tasapainossa eli molekyylejä siirtyy kummastakin faasista toiseen sama määrä. Kolmoispiste on ainoa piste, jossa kaikki kolme olomuotoa ovat tasapainossa keskenään. Esimerkiksi jää, vesi ja vesihöyry ovat tasapainossa, kun lämpötila on $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja paine 0.006 bar . Faasimuutoksia voidaan ohjata muuttamalla painetta ja lämpötilaa. Nesteen ja höyryn välistä faasirajaa ylöspäin kuljettaessa saavutetaan lopulta niin kutsuttu kriittinen piste, jota suuremmilla lämpötiloilla ei painetta nostamalla saada ainetta tiivistymään nestefaasiin. Tällöin höyryn sijaan puhutaan kaasusta. Aerosoleissa kaasufaasissa voi olla samanaikaisesti sekä höyryä että kaasua.

Haihtuminen ja kondensaatio ovat hiukkasen pienenemiseen ja kasvuun liittyviä keskeisiä ilmiöitä. Haihtumiseksi kutsutaan ilmiötä, jossa nestemäisen hiukkasen pinnalta irtoaa molekyylejä kaasufaasiin. Haihtuminen on endoterminen prosessi, joka sitoo lämpöä. Kondensaatio on haihtumiselle käänteinen prosessi, jolla tarkoitetaan kaasumolekyylien kiinnittymistä hiukkasen pintaan. Kondensaatio on eksoterminen prosessi, jonka myötä energiaa vapautuu ympäristöön. Tässä työssä käytetään termiä kondensaatio puhuttaessa sekä nestemäisten että kiinteiden aerosolihiukkasten kasvusta. Kondensaatio tapahtuu nestemäisen hiukkasen tapauksessa absorptiolla, jossa kaasumolekyylit kiinnittyvät aluksi nestemäisen hiukkasen pintaan, josta ne voivat kulkeutua syvemmälle hiukkasen rakenteeseen. Kiinteän hiukkasen tapauksessa kaasumolekyylit adsorboituvat hiukkasen pintaan, mutta ne eivät pääse kulkeutumaan hiukkasen kiderakenteeseen. (Mikhailov *et al.*, 2009)

Faasidiagrammit kuvaavat yksittäisen aineen tai yhdisteen faasimuutoksia. Aerosoleissa on kuitenkin usein monia yhdisteitä, joita esiintyy sekä hiukkas- että kaasufaasissa samanaikaisesti. Aerosolissa hiukkaset vuorovaikuttavat kantajakaasun kanssa siirtämällä kaasumolekyylejä kaasufaasista hiukkasfaasiin ja päinvastoin. Molekyylien nettosiirtymän suunta riippuu kaasun tilasta.

2.2 Hörynpaine

Painetta, jossa kaasufaasi on tasapainossa joko nestemäisen tai kiinteän faasin kanssa tietyssä lämpötilassa, kutsutaan hörynpaineeksi. Kaasun kylläisyys kuvaa kaasufaasin halukkuutta luovuttaa tai vastaanottaa molekyylejä. Kaasun kylläisyyttä nestemäisellä tasopinnalla kuvataan saturaatiosuhteella

$$S_R = \frac{P_i}{P_s(T)}, \quad (2.2)$$

jossa P_i on kaasun osapaine ja $P_s(T)$ hörynpaine lämpötilassa T . Kaasun osapaine on tarkasteltavan kaasun osuus koko aerosolin tilavuudesta. Kaasu on saturaatiosuhteesta riippuen alikylläistä ($S_R < 1$), kylläistä ($S_R = 1$) tai ylikylläistä ($S_R > 1$).

Kun kaasu on kylläistä, kaasun osapaine on yhtä suuri kuin hörynpaine, ja aineen nettosiirtymä faasien välillä on tällöin nolla. Ylikylläisen kaasun osapaine on suurempi kuin hörynpaine vastaavassa lämpötilassa, jolloin kaasu luovuttaa helposti molekyylejä hiukkasfaasiin. Faasidiagrammista tämä nettosiirtymän suunta voidaan päätellä helposti. Faasirajalla kaasu on kylläistä ja kaasun osapaine on täten yhtä suuri kuin hörynpaine. Jos tässä lämpötilassa kaasun osapaine kasvaa, nousee faasirajalta ylöspäin. Tällöin aineelle on energettisesti suotuisampaa olla nestemäisessä muodossa, joten höyryä kondensoituu nestefaasiin. Vastaava päättely voidaan tehdä toiseen suuntaan. Alikylläinen kaasu mieluummin vastaanottaa kuin luovuttaa molekyylejä, joten nettomassasiirtymä on hiukkasfaasista kaasufaasiin. Kylläisen kaasun hörynpainetta kutsutaan kirjallisuudessa vaihtelevasti joko kyläiseksi hörynpaineeksi tai hörynpaineeksi. Tässä työssä käytetään jälkimmäistä vaihtoehtoa.

Hörynpaineen lämpötilariippuvuutta voidaan kuvata Clausius-Clapeyronin yhtälöllä (Schroeder, 2000)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}. \quad (2.3)$$

Clausius-Clapeyronin yhtälössä L on niin kutsuttu latenttilämpö eli olomuodonmuutoksessa vapautuva tai sitoutuva lämpöenergia. ΔV on kaasun ja nesteen tilavuuksien erotus tarkasteltaessa neste-kaasufaasirajaa. Nesteeseen viitataan alaindeksillä l ja kaasuun alaindeksillä g . Kun tarkastellaan pientä siirtymää faasirajalla, voidaan latenttilämpö olettaa vakioiksi. Koska aerosolissa nesteen tilavuus on hyvin pieni

suhteessa kaasun tilavuuteen, voidaan tilavuuden muutos approksimoida kaasun tilavuudeksi. Ideaalikaasun tilanyhtälöstä (2.1) tilavuuden muutokseksi saadaan

$$\Delta V = V_g - V_l \approx V_g = \frac{n_{\text{mol}}RT}{P}. \quad (2.4)$$

Latenttilämpö moolia kohden voidaan kirjoittaa entalpiana

$$\frac{L}{n_{\text{mol}}} = \Delta H.$$

Sijoitetaan kaavan (2.4) approksimaatio Clausius-Clapeyronin yhtälöön (2.3) ja integroidaan puolittain.

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{L}{T\Delta V} \approx \frac{L}{T \frac{n_{\text{mol}}RT}{P}} \\ \iff \frac{1}{P}dP &= \frac{\Delta H}{RT^2}dT \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} \iff \int \frac{1}{P}dP &= \int \frac{\Delta H}{RT^2}dT \\ \iff \ln P_s &= -\frac{\Delta H}{RT} + D \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$\iff P_s(T) = (\text{vakio}) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2.7)$$

Yhtälössä (2.6) D on integroimisvakio. Tuloksena saatu yhtälö (2.7) on yleinen muoto höyrynpaineelle nestemäisen tasopinnan yläpuolella.

Höyrynpaineelle voidaan määrittää semiempiirisiä lausekkeitä kokeellisten mittaustulosten pohjalta. Lämpötilasta riippuva höyrynpaine on usein muotoa

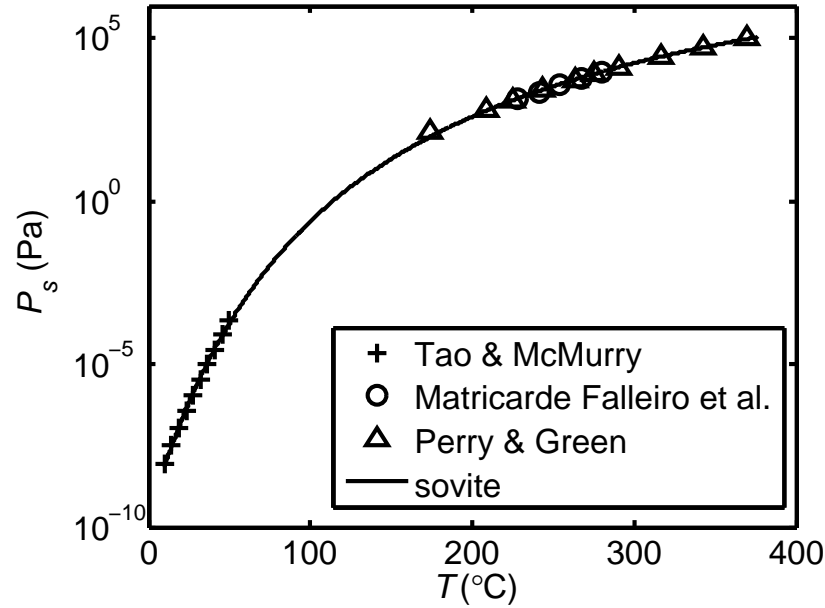
$$\log(P_s(T)) = A - \frac{B}{T + C}, \quad (2.8)$$

jossa T on lämpötila Kelvineinä ja A , B ja C aineelle ominaiset Antoine-vakiot (Thomson, 1946). Antoine-yhtälöt toimivat kuitenkin yleensä rajoitetusti tietyllä lämpötila-alueella. Kuvassa 2.2 esitetään steariinihapon (SA, eng. Stearic acid) höyrynpaine lämpötila-alueella 10 – 370 °C. Kuvan piirtämiseen käytettiin Tao ja McMurry (1989) johtamaa höyrynpaine-yhtälöä

$$\log(P_s(T)) = -\frac{10000.2}{T} \quad (2.9)$$

lämpötila-alueella 10 – 50 °C, Falleiro *et al.* (2012) mukaisia Antoine-vakioita $A = 11.910$, $B = 4289.055$ ja $C = -13.022$ lämpötila-alueella 228 – 280 °C ja kokeellisia mittauspisteitä (Perry ja Green, 1997). Mittapisteille tehtiin sovite Matlabin Curve

Fitting Tool-sovelluksella. Sovite on Antoine-yhtälö, jossa vakiot ovat $A = 9.33$, $B = 2085$ ja $C = -163.7$.



Kuva 2.2: Steariinihapon höyrynpaine lämpötila-alueella 10 – 370 °C

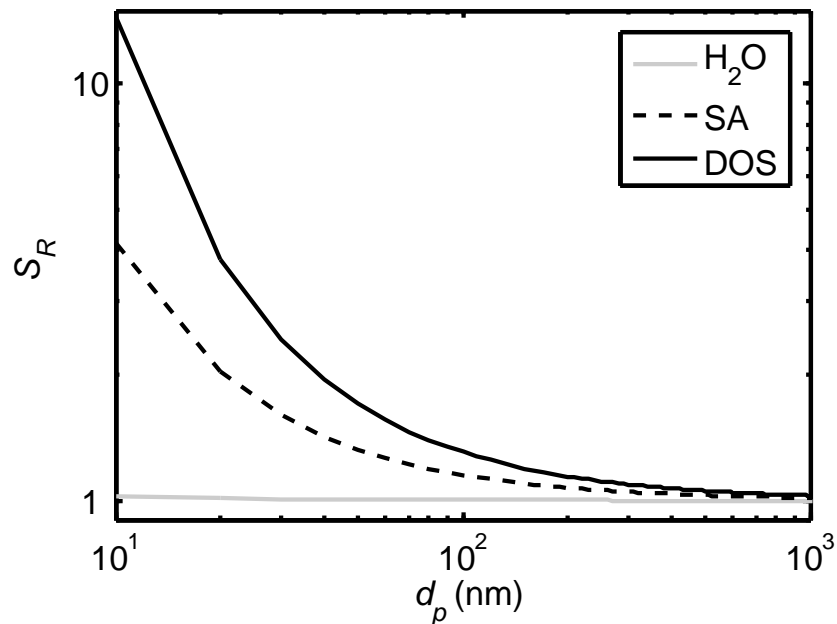
Höyrynpaine riippuu eksponentiaalisesti lämpötilasta, joten aineen nettosiirtymän suuntaa voidaan ohjata lämpötilamuutoksilla. Kuvassa 2.2 y-akseli on logaritminen, minkä johdosta jo muutaman asteen lämpötilan muutos voi aiheuttaa kerta-luokan muutoksen höyrynpaineessa. Käytännössä lämpötilan kasvaessa steariiniha-pon höyrynpaine kasvaa. Yhtälössä (2.2) höyrynpaineen kasvu johtaa alikylläiseen saturaatiotilaan, jonka johdosta höyryä vapautuu kaasufaasiin. Ylikylläinen satu-raatiosuhde saadaan aikaan vastaavasti lämpötilaa laskemalla, jolloin höyry kon-densoituu takaisin bulkkimateriaaliin.

Tässä työssä aerosolihiukkasten kasvatus perustuu höyryn saturaatiosuhteen kont-rollointiin lämpötilamuutosten avulla. Pienimmät aerosolihiukkaset ovat kooltaan nanometrien luokkaa, jolloin tasopintatarkastelu ei ole riittävä. Pallomaisen hiuk-kasen pinta on sitä kaarevampi, mitä pienempi hiukkanen on. Pinnan kaarevu-u-den vuoksi pinnan molekyylien väliset vetovoimat ovat heikompia kuin tasopin-nan tapauksessa, ja molekyylit haihtuvat hiukkasesta helpommin kuin tasopin-nas-ta (Hinds, 1999). Siten kaasun osapaine pyöreän nanohiukkasen läheisyydessä on oltava suurempi kuin nestemäisen tasopinnan yläpuolella. Tätä ilmiötä kutsutaan Kelvin-ilmiöksi. Kelvin-yhtälöllä laskettu saturaatiosuhde

$$S_R = \frac{P_d}{P_s(T)} = \exp\left(\frac{4\gamma M}{\rho R T d_p}\right) \quad (2.10)$$

vastaa tilannetta, jossa läpimitaltaan d_p kokoinen hiukkanen ei haihdu tai kasva. Tätä rajakokoa kutsutaan myös kriittisen klusterin kooksi. Kelvin-yhtälössä P_d on höyrynpaine hiukkasen pinnalla, $P_s(T)$ höyrynpaine hiukkasen ympäristössä, γ pintajännitys, M molekyylimassa ja ρ hiukkasen tiheys. Pintajännitys kuvaa, kuinka suuri voima pituusyksikköä kohden tarvitaan pitämään pisara koossa. Useimpien orgaanisten yhdisteiden pintajännitys huoneenlämpötilassa on noin 15 – 60 mN/m (Jasper, 1972). Jos hiukkasta ympäröivän höyryn saturaatiosuhde on matalampi kuin Kelvin-yhtälöllä laskettu, hiukkanen haihtuu, vaikka saturaatiosuhde olisi yli yksi. Jotta hiukkanen voi kasvaa kondensaatiolla, on saturaatiosuhteen oltava suurempi kuin Kelvin-yhtälön antama arvo.

Kuvasta 2.3 nähdään, miten Kelvin-yhtälön mukainen saturaatiosuhde riippuu pisanan koosta sekä hiukkasmateriaalista. Kuvassa tarkasteltavat hiukkasmateriaalit ovat vesi, steariinihappo ja di-oktyyli sebakaatti eli DOS (eng. Di-octyl sebacate), jota käytetään SCAR:issa nestemäisten hiukkasten tuottamiseen (Yli-Ojanperä *et al.*, 2010). Kuvassa veden ja DOS:in saturaatiosuhteita tarkastellaan huoneenläm-



Kuva 2.3: Hiukkasmateriaalin ja -koon vaikutus Kelvin-yhtälön vaatimaan saturaatiosuhteeseen. Veden ja DOS:in käyriä tarkastellaan lämpötilassa $T = 25$ °C ja steariinihappoa lämpötilassa $T = 70$ °C.

mössä $T = 25$ °C. Koska Kelvin-yhtälö kuvaa nestemäisen pisanan vuorovaikutusta höyryn kanssa, tarkastellaan steariinihapon Kelvin-käyrää SA:n sulamislämpötilan yläpuolella lämpötilassa $T_{SA} = 70$ °C. Kuvasta nähdään, että DOS- ja SA-pisarat vaativat kasvaakseen selkeästi korkeammat saturaatiosuhteet kuin vesipisara. Esimerkiksi noin 10 nanometrin kokoinen vesipisaran kasvuun vaaditaan vain parin

prosentin ylikylläisyydestä, mutta DOS-pisara kasvaa samassa lämpötilassa vasta, kun saturaatiosuhde on yli kymmenen. Kuvan perusteella nestemäisen SA-pisaran kasvuun vaaditaan pienempi saturaatiosuhde kuin DOS-pisaran kasvuun.

Hiukkasmateriaali vaikuttaa voimakkaasti siihen, kuinka suuren saturaatiosuhteen hiukkasen kondensaatiokasvu vaatii. Kelvin-yhtälön vaatima saturaatiosuhde saadaan minimoitua materiaalilla, jolla on matala pintajännitys ja moolimassa sekä suuri tiheys. Matalan pintajännityksen omaava materiaali pystyy muodostamaan pieniäkin hiukkasia, koska pisaran koossa pysymiseen riittää heikot molekyylien väliset voimat.

2.3 Nukleaatio

Nukleaatio eli hiukkasmuodostus on uuden faasin muodostuksen ensimmäinen vaihe. Ilmiötä, jossa valmiin hiukkasytimen päälle kondensoituu höyryä, kutsutaan heterogeeniseksi nukleatioksi.

Heterogeenisessä nukleaatiossa kondensaatioytiminä toimivat tyypillisesti pienet aerosolihiukkaset ja ionit. Nukleatioydin voi olla joko höyrymateriaaliin liukeneva tai liukenematon aerosolihiukkanen. Höyrymateriaaliin liukenevia ytimiä ovat ilmakehässä esimerkiksi meren aalloista ja kuplinnasta emittoituvat natriumkloridiytimet, joilla on merkittävä rooli vesipisaroiden muodostumisessa. Jos vesipisaraan on liennut suolaa, höyrynpaine pisaran pinnalla on matalampi ja kasvu saadaan aktivoitua helpommin kuin puhtaan vesipisaran tapauksessa. Tässä työssä hiukkasen kasvun aktivoinnilla tarkoitetaan tilaa, jossa saturaatiosuhde on riittävän korkea hiukkasen kondensaatiokasvun aikaansaamiseksi.

Ytimen sähköinen varaus helpottaa nukleation käynnistymistä, koska sähköinen varaus vetää puoleensa polaarisia kaasumolekyylejä. Esimerkiksi ilmakehässä pilvien muodostuminen alkaa vesihöyryn heterogeenisellä nukleatiolla sähköisesti varautuneen ytimen ympärille (Seinfeld ja Pandis, 2006). Heterogeenisen nukleation myötä hiukkanen alkaa nopeasti kasvaa, kun hiukkasen ympäristössä olevan kaasun osapaine kasvaa suuremmaksi kuin höyrynpaine hiukkasen pinnalla. Jo muutaman prosentin ylikylläisyyssuhde voi riittää kondensaatiokasvuun. (Hinds, 1999) Kuitenkin Kelvin-ilmiön mukaan pienimpien hiukkaskokojen kasvu voi vaatia isojakin saturaatiosuhteita.

SCAR:illa tuotetaan nestemäisiä aerosolihiukkasia DOS:in heterogeenisellä nukleatiolla pienten suolaytimien toimiessa kondensaatioytiminä. Koska DOS on orgaaninen aine, on kyseessä höyrymateriaaliin liukenemattoman ytimen kondensaatiokasvu. Tämän työn tavoitteena on tuottaa kiinteitä aerosolihiukkasia vastaavalla menetelmällä. Ennen kuin pisaran kondensaatiokasvu alkaa noudattaa Kelvin-käyrää, pitää ytimen pintaan adsorboitua höyrymolekyylejä. Vasta, kun ydin näyttää ulospäin nestepisaralta, pätee Kelvin-yhtälön mukainen kondensaatiokasvu hiukkaseen.

Näin ollen on mahdollista, että korkeasta saturaatiosuhteesta huolimatta pienet suolaytimet eivät kasva.

Saturaatiosuhteen kasvaessa höyrymolekyylit törmäilevät toisiinsa yhä useammin muodostaen hetkellisesti molekyyliklustereita, joista useimmat kuitenkin hajoavat hyvin nopeasti. Riittävän korkealla saturaatiosuhteella klusterit kasvavat tarpeeksi suuriksi saavuttaen lopulta stabiilin koon, jolloin muodostuu uusi hiukkasfaasi. Ilmiötä kutsutaan homogeeniseksi nukleaatioksi. Ilmakehässä rikkihappo ja lukuisat haihtuvat orgaaniset yhdisteet (eng. Volatile Organic Compounds) nukleoituvat homogeenisesti. Näiden hiukkasten kriittinen koko on tyypillisesti 1 – 3 nm (Zhang *et al.*, 2012). Homogeeninen nukleaatio vaatii voimakkaan ylikylläisyystillan, jossa saturaatiosuhde on tyypillisesti 2 - 10. Esimerkiksi vesihöyry nukleoituu homogeenisesti huoneenlämmössä, jos saturaatiosuhde on yli 3.5. (Hinds, 1999). Kun uusi hiukkasfaasi on muodostunut, hiukkasten kondensaatiokasvu noudattaa Kelvin-käyrää.

Homogeeninen nukleaatio on SCAR:issa epätoivottu ilmiö, joka muodostaa aerosoliin sähkövaraukseltaan neutraaleja hiukkasia. Neutraalien hiukkasten muodostumista aerosoliin voidaan yrittää ehkäistä laitteiston käyttöparametreja muuttamalla (Yli-Ojanperä *et al.*, 2010).

3. AEROSOLIFYSIIKAN MITTALAITTEITA

Aerosolihiukkasten ominaisuuksia voidaan mitata lukuisilla eri mittalaitteilla. Yleisimmin mitattavia suureita ovat massa- ja lukumääräpitoisuus sekä hiukkasten kokojakauma. Tässä luvussa esitellään tämän työn kannalta oleelliset aerosolifysiikan mittalaitteet.

3.1 Varaajat

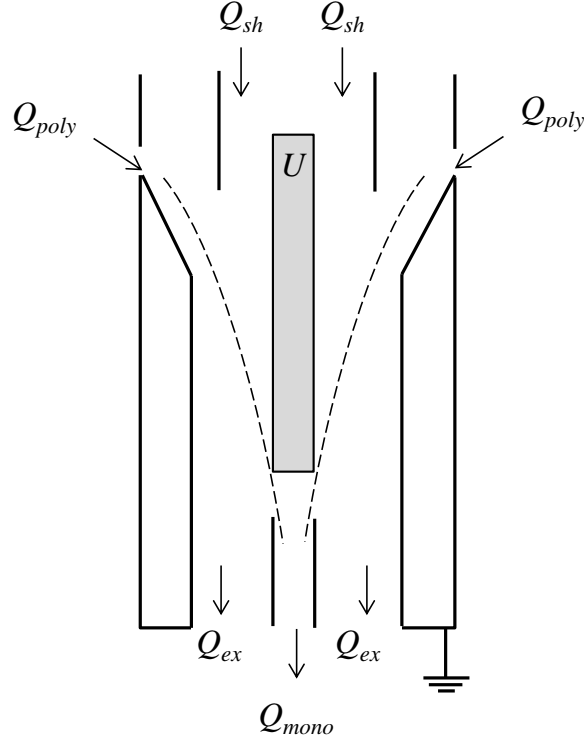
Aerosolihiukkasia voidaan varata joko unipolaarisesti tai bipolaarisesti. Unipolaarisella varaajalla kaikki hiukkaset saavat saman merkkisen varauksen. Bipolaariseen varaamiseen käytetään tyypillisesti radioaktiivista lähdettä (Liu ja Pui, 1974), joka tuottaa sekä negatiivisia että positiivisia ioneja. Esimerkiksi TSI:n neutraloijassa TSI Aerosol Neutralizer 3077 radioaktiivisena lähteenä käytetään kryptonin isotooppia 85. Neutraloijan läpi kulkeeneen aerosolin nettosähkövaraus on likimain nolla. Tällöin osalla hiukkasista on positiivinen ja osalla negatiivinen varaus, mutta osa jää myös neutraaliksi. Varautumistodennäköisyydelle on olemassa erilaisia arvioita, joista tunnetuimpia lienee Wiedensohler (1988) tekemä approksimaatio korjatulle Fuchsin varautumistodennäköisyydelle (Fuchs, 1963).

Unipolaarisesti aerosolihiukkaset voidaan varata koronavarajaajalla, jossa ohueen neulaan johdetaan jännite, jolloin neulan ja näyteputken väliin muodostuu epätasainen sähkökenttä. Kun jännite on riittävän suuri, sähkövaraus purkautuu niin kutsutulla koronapurkauksella. Koronapurkauksessa vapautuvat ionit kulkeutuvat aerosolihiukkasiin joko diffuusion tai sähkökentän välityksellä.

3.2 Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto (DMA)

Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto eli DMA (eng. Differential Mobility Analyzer, Knutson ja Whitby, 1975) luokittelee varattuja hiukkasia sähköisen liikkuvuuden perusteella. Kuvassa 3.1 havainnollistetaan DMA:n toimintaperiaatetta poikkeileikkauskuvalla. Ennen sähköistä liikkuvuusluokittelijaa aerosoli johdetaan tyypillisesti bipolaarisen varaajan läpi. Varaajan jälkeen aerosoli kuljetetaan varsinaisen liikkuvuusanalysointilaitteen sisään.

DMA koostuu kahdesta sisäkkäisestä metallisylinteristä, joiden välille luodaan sähkökenttä kytkemällä sylinterien väliin säädettävä jännite U . Polydispersiivinen aerosoli tuodaan sisään laitteeseen tilavuusvirtauksella Q_{poly} . Ulomman sylinterin



Kuva 3.1: Periaatekuva sylinterisymmetrisen DMA:n poikkileikkauksesta. Katkoviivalla on kuvattu monodispersiiviseen virtaukseen kulkevien hiukkasten kulkureitti.

sisällä aerosoli yhtyy sekoittumatta suojailman virtaukseen Q_{sh} , joka on yleensä huoneilmaa tai typpeä. Sylinterien välinen jännite ohjaa varattujen aerosolihiukkasten liikettä, ja vain tietyn sähköisen liikkuvuuden omaavat hiukkaset ohjautuvat näytevirtaukseen Q_{mono} . Näytevirtauksen hiukkasiin verrattuna pienemmän sähköisen liikkuvuuden omaavat hiukkaset kulkevat pois laitteesta poistovirtauksen Q_{ex} mukana ja suuremman sähköisen liikkuvuuden omaavat törmäävät sisäsylinterin seinään.

Näyteaerosoliin pääsevien hiukkasten sähköistä liikkuvuutta kutsutaan karakteristiseksi liikkuvuudeksi Z^* , joka voidaan laskea suoraan DMA:n parametreista kaavalla

$$Z^* = \frac{(Q_{sh} + Q_{ex}) \ln \frac{R_2}{R_1}}{4\pi U l}, \quad (3.1)$$

jossa R_1 on sisäsylinterin säde, R_2 ulkosylinterin säde, U sisä- ja ulkosylinterin välinen jännite-ero ja l luokittelualan putken pituus. Karakteristista liikkuvuutta vastaava liikkuvuuskoko voidaan laskea kaavalla

$$d_p = \frac{neC_c(d_p)}{3\pi\eta Z^* \chi} = \frac{neC_c(d_p)}{3\pi\eta \chi} \left(\frac{(Q_{sh} + Q_{ex}) \ln \frac{R_2}{R_1}}{4\pi U l} \right)^{-1}, \quad (3.2)$$

jossa n on alkeisvarausten lukumäärä, $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ C alkeisvaraus, $C_c(d_p)$ liikkuvuuskokoa vastaava Cunninghamin liukukorjauskerroin, η väliaineen viskositeetti ja χ muototekijä. Yleensä hiukkaset approksimoidaan pallomaisiksi, jolloin muototekijän arvo on yksi. Liukukorjauskerroin voidaan määrittää esimerkiksi Allen ja Raabe (1982, 1985) antamasta lausekkeesta

$$C_c(d_p) = 1 + \frac{\lambda}{d_p} \left[2.34 + 1.05 \exp \left(-0.39 \frac{d_p}{\lambda} \right) \right]. \quad (3.3)$$

Vapaa matka λ on keskimääräinen matka, jonka molekyyli kulkee törmäyksestä toiseen. NTP-olosuhteissa ($T = 273.15$ K, $P = 101.325$ kPa) ilmalle vapaa matka on noin 66 nanometriä. (Hinds, 1999) Paineen laskiessa vapaa matka kasvaa, mistä johtuen myös liukukorjauskerroin muuttuu. Standardipaineesta poikkeavissa olosuhteissa liukukorjauskerroin voidaan laskea semiempiirisellä kaavalla

$$C_c(d_p) = 1 + \frac{1}{Pd_p} [15.60 + 7.00 \exp(-0.059Pd_p)], \quad (3.4)$$

jossa hiukkaskoon yksikkönä on mikrometri ja paineen yksikkönä kilopascal.

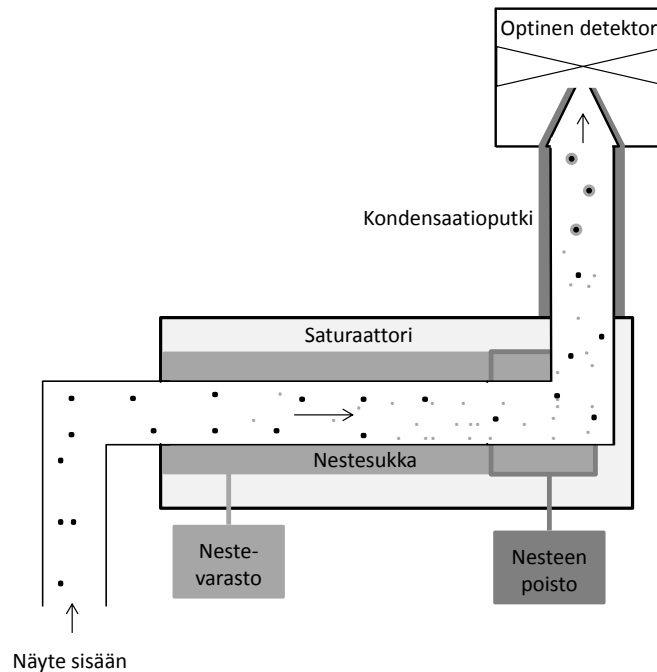
Jos kaikilla hiukkasilla on sama sähkövaraus, ideaalisessa DMA:ssa näytevirtaukseen kulkeutuisi vain tietyn liikkuvuuskoon hiukkasia. Todellisuudessa näyteaerosoliin pääsee myös joitakin liikkuvuuskokoa pienempiä ja suurempia hiukkasia. Jos aerosolin kokojakauman keskihajonta on pieni eli jakauma on kapea, kutsutaan aerosolia monodispersiiviseksi. Polydispersiivisen aerosolin kokojakauma on leveä.

DMA:n geometrinen rakenne ja käytettävät tilavuusvirtaukset yhdessä jännitteen maksimiarvon kanssa määräävät, mikä on suurin hiukkaskoko, joka DMA:lla voidaan luokitella. TSI:n valmistamalla DMA 3071A liikkuvuusanalysaattorilla voidaan mitata maksimissaan noin mikrometrin kokoisia hiukkasia. Jos DMA:lla halutaan valikoida polydispersiivisestä jakaumasta yli mikrometrin kokoisia hiukkasia, on laitteistossa ohitettava jyrkkiä mutkia sisältävät osat.

3.3 Kondensatiohiukkaslaskuri (CPC)

Kondensatiohiukkaslaskuri eli CPC (eng. Condensation Particle Counter, Agarwal ja Sem, 1980) mittaa hiukkasten lukumääräpitoisuutta. CPC:ssä hiukkaset kasvatetaan heterogeenisellä nukleatiolla niin suuriksi, että ne voidaan havaita optisesti. Yksittäisten hiukkasten detektointi on mahdollista noin 100 nm hiukkaskoosta lähtien (TSI, 2014). Kuvassa 3.2 havainnollistetaan hiukkasten kasvatusta TSI:n CPC:ssä 3775 (TSI, 2007). Saturaattorissa aerosoli kulkee lämmitetyn nestesukan läpi, jonka sisältä kasvatusaine höyrystyy aerosolin sekaan. Selvästi matalammassa lämpötilassa pidettävässä kondensaatioputkessa saavutetaan ylikyllästystila, jonka johdosta höyry kondensoituu nukleatioytiminä toimiviin hiukkasiin. Kondensaa-

tioputken seinille kondensoituva neste valuu takaisin saturaattoriin, josta neste joko poistetaan tai palautetaan takaisin nestesukkaan. Kasvatetut hiukkaset kuljetetaan sitten kapean suuttimen läpi optiselle detektorille. Ideaalisessa tilanteessa hiukkaset kulkevat detektorille yksittäin, jolloin detektorilla havaittavien valopulssien lukumäärä vastaa hiukkasten lukumäärää.



Kuva 3.2: Kondensaatiohiukkaslaskurin toimintaperiaate. (mukaillen TSI, 2007)

Kondensaatiohiukkaslaskureissa ylikyllästystila voidaan edellä esitetyn termisen diffuusion lisäksi luoda myös aerosolin adiabaattisella laajenemisella (Aitken, 1888) tai sekoittamalla kylmä ja kuuma virtaus keskenään (Kousaka *et al.*, 1982). TSI:n CPC-malleissa 3025A, 3775 ja 3776 näyteaerosolin sisäänottovirtaus on low flow -asetuksella $Q_{\text{low}} = 0.3 \text{ l/min}$. Laitteiden vasteaikaa voidaan parantaa käyttämällä näytteen sisäänottovirtauksena high flow -asetusta $Q_{\text{high}} = 1.5 \text{ l/min}$. Malleilla 3775 ja 3776 on mahdollista mitata pitoisuuksia myös yksittäishiukkasmoodin pitoisuusalueen yläpuolella niin kutsutussa pilvimoodissa. Pilvimoodissa hiukkasten sirottama valo mitataan tasajännitteenä detektorilta. Jännitteen arvot kalibroidaan vastaamaan tiettyä hiukkaspitoisuutta, jonka perusteella lukumääräpitoisuus voidaan arvioida. TSI:n valmistamien CPC-mallien teknisiä tietoja on koottu taulukkoon 3.1.

Pienin havainnoitava hiukkaskoko d_{50} vastaa kokoa, jonka laite havaitsee 50 %:n todennäköisyydellä. Käytännössä kasvatusaineen ylikyllästystila ei riitä aktivoimaan d_{50} -kokoa pienempien hiukkasten kasvua. Kärjistetysti voidaan sanoa, että tätä kokoa pienempiä hiukkasia ei havaita ollenkaan ja kaikki suuremmat hiukkaset havai-

taan. Kondensaatiohiukkaslaskurien d_{50} -kokoa pyritään alentamaan, jotta esimerkiksi nukleaatiomekanismeja voitaisiin kokeellisesti todentaa (mm. Sipilä *et al.*, 2009, Kulmala *et al.*, 2007). CPC:ssä ylikylläisyystilaa ei voida kuitenkaan rajattomasti kasvattaa homogeenisen nukleaation estämiseksi laitteistossa.

Taulukko 3.1: TSI:n CPC-mallien 3025A, 3775 ja 3776 d_{50} -koot, pitoisuuden mitta-alueet yksittäishiukkasmoodissa ja pilvimoodissa sekä vasteajat high ja low flow -asetuksilla. (TSI 2002, TSI 2007, TSI 2011)

| Malli | 3025A | 3775 | 3776 |
|--|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| d_{50} (nm) | 3 | 4.0 | 2.5 |
| N_{\max} ($1/\text{cm}^3$) | $0 - 1 \cdot 10^5$ | $0 - 5 \cdot 10^5$ | $0 - 3 \cdot 10^5$ |
| $N_{\max, \text{pilvi}}$ ($1/\text{cm}^3$) | - | $5 \cdot 10^5 - 10^7$ | $3 \cdot 10^5 - 10^7$ |
| $t_{\text{res, high}}$ (s) | < 1 | 4 | < 0.8 |
| $t_{\text{res, low}}$ (s) | < 5 | 5 | < 5 |

Taulukon 3.1 arvojen perusteella kaikkien tarkasteltujen mallien vasteaika on low flow -asetuksella yhtä suuri, mutta high flow -asetuksella mallien välillä on suuria eroja. Nopein CPC on valmistajan antamien tietojen mukaan malli 3776, jonka vasteaika on alle 0.8 sekuntia. CPC:n vasteaika on tärkeä ominaisuus, kun halutaan tarkastella nopeita pitoisuuden muutoksia aerosolissa esimerkiksi käyttämällä CPC:tä osana liikkuvuuskokoluokittelua.

3.4 Liikkuvuuskokoluokittelijat (DMPS ja SMPS)

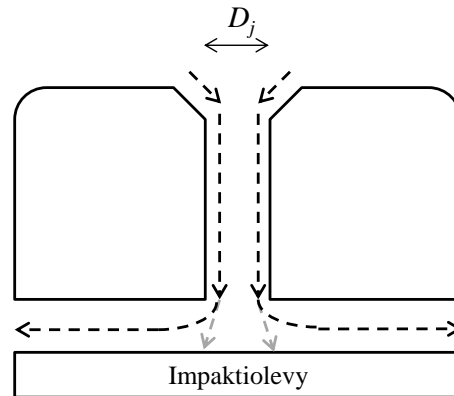
Hiukkasten kokojakauma voidaan määrittää sähköisen liikkuvuuden perusteella differentiaalisella liikkuvuuskokoluokittelijalla eli DMPS:llä (eng. Differential Mobility Particle Sizer, Keady *et al.*, 1983) tai skannaavalla liikkuvuuskokoluokittelijalla eli SMPS:llä (eng. Scanning Mobility Particle Sizer, Wang ja Flagan, 1990). Liikkuvuuskokoluokittelussa käytettävä laitteisto koostuu liikkuvuusanalysointilaitteesta ja kondensaatiohiukkaslaskurista. Aerosolista luokitellaan DMA:lla monodispersiivinen jakauma, jonka lukumääräpitoisuus määritetään DMA:ta seuraavalla CPC:llä. Ennen DMA:ta hiukkaset varataan yleensä neutraloijalla tai koronavarauksella (Stommel ja Riebel, 2005). DMPS-mittauksessa DMA:n jännitettä nostetaan diskreetein välein tietyn jännitealueen yli. TTY:n Aerosolifysiikan laboratoriossa DMPS:lle tehdyssä DMPS-mittausohjelmassa voidaan erikseen määrittää tasaantumisaika, jonka aikana jännite säilyy vakiona, mutta mittaustietoa ei tallenneta. Mittausaika määritetään, kuinka pitkään dataa tallennetaan tasaantumisaajan päätyttyä. SMPS:llä jännite nostetaan jatkuvasti.

Diskreetillä jännitteen nostolla saadaan yhdelle mittapisteelle keskiarvotettu pitoisuus, mikä vähentää mittauksen epätarkkuutta verrattuna SMPS:n jatkuvaan

jännitteen nostoon. Lisäksi DMPS-mittausohjelma ei rajoita mitattavaa hiukkaskokoa mikrometriin toisin kuin esimerkiksi TSI:n AIM-mittausohjelma (eng. Aerosol Instrument Manager). DMPS-mittauksen haittapuolena on kuitenkin mittauksen pitkä kesto SMPS:n skannausaikaan verrattuna. Liikkuvuuskokoluokittelussa CPC:n vasteajalla on suuri merkitys. Jos CPC:n vasteaika on pitkä, mitattu hiukaslukumääräpitoisuus voidaan tulkita väärän liikkuvuuskoon pitoisuudeksi. CPC:n vasteaika vaikuttaa myös jakauman leveyteen.

3.5 Sähköinen alipaineimpaktori (ELPI)

Hiukkaskokojakauman reaaliaikaiseen määrittämiseen voidaan käyttää myös sähköistä alipaineimpaktoria eli ELPI:ä (eng. Electrical Low Pressure Impactor, Keskinen *et al.*, 1992). Kuvassa 3.3 on yksinkertainen havainnollistus impaktorista. Impaktorissa aerosoli tuodaan sisään suuttimesta, jonka läpimitta on D_j . Suuttimesta tuleva virtaus kääntyy kohdattuaan impaktiolevyn. Aerosolihiukkaset, jotka eivät pysy virtauksen mukana eli ovat liian suuria, törmäävät levyyn ja tarttuvat siihen kiinni. Impaktorilla voidaan siten myös helposti kerätä näytteitä aerosolihiukkasista.



Kuva 3.3: Impaktorissa hiukkaset, jotka eivät ehdi kääntyä virtauksen mukana, törmäävät impaktiolevyyn. (mukaillen Hinds, 1999)

Impaktoriasteen katkaisukoko d_{50} määritetään Stokesin luvun avulla

$$Stk_{50} = \frac{\rho_p u d_{50}^2 C_c(d_{50})}{9\eta D_j}, \quad (3.5)$$

jossa ρ_p on hiukkasen tiheys, u keskimääräinen virtausnopeus suuttimessa, $C_c(d_{50})$ katkaisukokoa vastaava liukukorjauskerroin ja η kaasun dynaaminen viskositeetti. ELPI:ssä hiukkasten koko määritetään hiukkasen putoamisnopeuden perusteella. Niin kutsuttu aerodynaaminen koko on sellaisen pyöreän hiukkasen halkaisija, jolla on sama putoamisnopeus kuin tarkasteltavalla hiukkasella ja jonka tiheys on veden tiheys. Liikkuvuuskoko voidaan muuttaa aerodynaamiseksi hiukkaskooksi yhtälöllä (Kelly ja McMurry, 1992)

$$d_a = d_p \left(\frac{C_c(d_p)}{C_c(d_a)} \right)^{(1/2)} \left(\frac{\rho_p}{\rho_0} \right)^{(1/2)}, \quad (3.6)$$

jossa $C_c(d_a)$ on aerodynaamisen koon liukukorjauskerroin ja ρ_0 veden tiheys ($\rho_0 = 1000 \text{ kg/m}^3$). Koska aerodynaaminen koko riippuu hiukkasen tiheydestä, voidaan ELPI:ä käyttää hiukkasten tiheysmäärittäykseen (Ristimäki *et al.*, 2002). Tällöin on kuitenkin tunnettava hiukkasen muoto, joka myös vaikuttaa putoamisnopeuteen.

ELPI:ssä aerosoli varataan unipolaarisesti koronavaraajalla. Alipaineimpaktorissa on joukko sähköisesti eristettyjä impaktoriasteita, joilta hiukkasten asteelle tuoma sähkövaraus mitataan elektrometrillä. Kaskadi-impaktorissa tietylle asteelle tulee teoriassa vain tietyn aerodynaamisen kokoalueen hiukkasia. ELPI:llä voidaan siten mitata aerosolihiukkasten luovuttama varaus aikayksikössä kullekin impaktoriasteelle ja edelleen muodostaa aerosolihiukkasten kokojakauma. Järvinen *et al.* (2013) mukaan ELPI:n alimman asteen katkaisukoko on 28.9 nm ja ELPI:n uudemman version ELPI+:n 15.7 nm. Kummallakin laitteella pystytään mittaamaan maksimissaan läpimitaltaan kymmenen mikrometrin kokoisia aerosolihiukkasia.

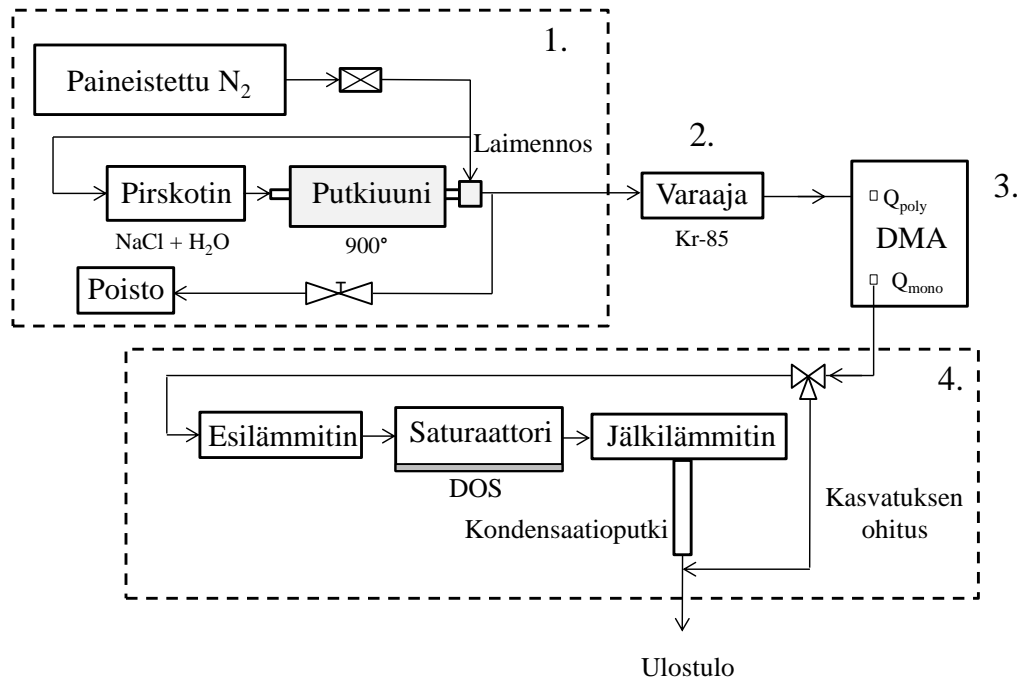
Hiukkaset voivat ponnahtaa pois asteelta, jos hiukkasen nopeus on riittävän suuri (mm. Cheng ja Yeh, 1979, Dahneke, 1971). Hiukkasten pomppaaminen impaktoriasteelta on ELPI:ssä epätoivottu ilmiö, jota tutkitaan aktiivisesti. Pomppaaminen johtaa hiukkasten ajautumiseen väärälle asteelle, mikä vääristää mitattua hiukkas-kokojakaumaa. Virtanen *et al.* (2010, 2011) mukaan hiukkasen olomuoto voidaan määrittää pomppaamisen perusteella. Saukko *et al.* (2012) esitti optisen menetelmän pomppaamiskertoimen määrittämiseksi. Hiukkasten pomppaamista pois keräysalustalta voidaan estää rasvaamalla keräysalustat tai käyttämällä sintrattuja alustoja. Sintratuilla alustoilla kuitenkin asteen keräystehokkuuskäyrä levenee ja katkaisukoko kasvaa (Marjamäki ja Keskinen, 2004).

3.6 SCAR-laitteisto

SCAR on TTY:n Aerosolifysiikan laboratoriossa kehitetty laitteisto, jolla voidaan tuottaa monodispersiivisiä aerosoleja, joissa hiukkasten keskimääräinen alkeisvaraus on yhden alkeisvarauksen suuruinen (Yli-Ojanperä *et al.*, 2010). Hiukkasten tuottaminen SCAR-laitteistolla voidaan jakaa neljään osaan, jotka ovat

1. primääriaerosolin tuottaminen,
2. primääriaerosolin bipolaarinen varaaminen,
3. varatun primääriaerosolin luokittelu DMA:lla ja
4. luokitellun aerosolin kondensaatiokasvu.

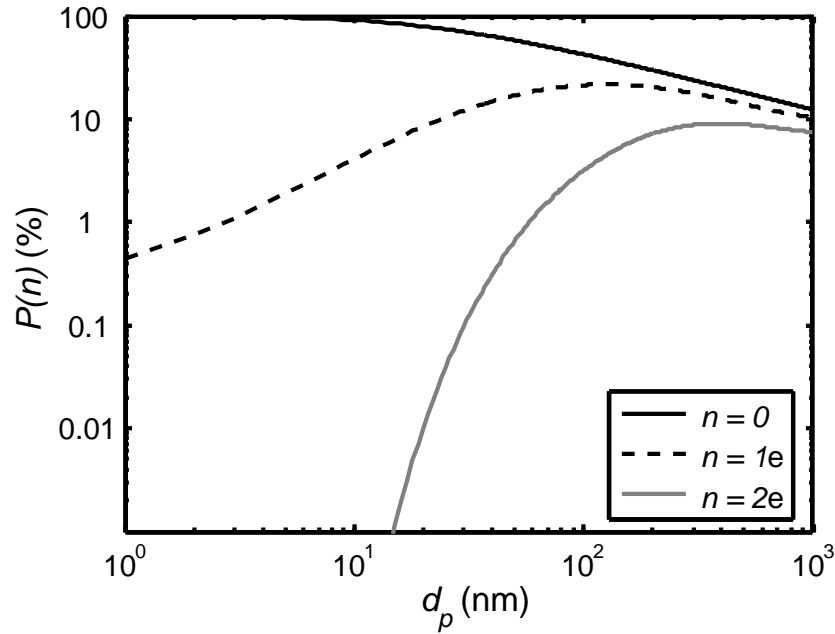
Kuvassa 3.4 SCAR:in osat on numeroitu edellisen listauksen mukaan. Ensimmäisessä osassa primääriaerosoli tuotetaan pirsrottamalla nestepirsrottimella (ATM 220, Topas) natriumkloridin vesiliuos pisaroiksi. Pirskotinta välittömästi seuraavassa putkiuunissa ($T = 900\text{ °C}$) pisarat haihdutetaan, ja uunin jälkeen suola tiivistyy uudelleen hiukkasiksi. Tällä niin kutsutulla haihdutus-tiivistys-menetelmällä saadaan aikaan kapea jakauma, jolla on suuri hiukkaspitoisuus. Uunin jälkeen aerosoli laimennetaan ja jäähdytetään laimennosvirtauksella. Laimennoksen jälkeen primääriaerosolihiukkasten geometrinen keskihalkaisija eli *GMD* (eng. Geometric Mean Diameter) on noin 12 nm. Primääriaerosolin tuottaminen tällä menetelmällä takaa stabiilin tuoton.



Kuva 3.4: SCAR:n toimintaperiaate. (mukaillen Yli-Ojanperä, 2012)

Toisessa osassa primääriaerosoli varataan bipolaarisesti radioaktiivisella ^{85}Kr -lähteellä. Fuchsin (1963) ja Wiedensohlerin (1988) mukaan varautuneista hiukkasista 99.975% on kertaalleen varattuja eli yksittäisen hiukkasen sähkövaraus on suurella todennäköisyydellä yksi alkeisvaraus. Kuvassa 3.5 esitetään varautumistodennäköisyys $P(n)$ hiukkaskoon funktiona Wiedensohlerin approksimaatiolla, kun hiukkasen sähkövaraus on nolla, yksi ja kaksi alkeisvarauksia. Varautumistodennäköisyydet on laskettu positiiviselle sähkövaraukselle. Kuvasta nähdään, että suurin osa alle 12 nanometrinen hiukkasista ei varaudu ollenkaan, mutta varautuneista hiukkasista suurin osa saa yhden alkeisvarauksen.

Varaamisen jälkeen aerosoli johdetaan DMA:n läpi. DMA:han syötettävä virtaus ($Q_{\text{poly}} = 2\text{ l/min}$) säädetään kolmitieventtiilillä ja mitataan differentiaalisella pai-



Kuva 3.5: Varautumistodennäköisyys hiukkaskoon funktiona. (Wiedensohler, 1988)

nemittarilla. Ylijäämä laimennetusta aerosolista ohjataan poistoon. DMA:ssa suojailmavirtaus on vakio $Q_{sh} = 20$ l/min. DMA:n jälkeen monodispersiivinen aerosoli joko kasvatetaan kondensaatiolla haluttuun hiukkaskokoon tai kasvatus ohitetaan muuttamalla virtauksen suunta säätöventtiilillä. Kasvatusaineena SCAR:issa käytetään nestemäistä DOS:ia. Käyttämällä monodispersiivisen jakauman ytiminä yhdesti varautuneita hiukkasia voidaan hiukkaset kasvattaa siten, että ne säilyttävät kasvuprosessissa varaustilunsa ja kokojakauma säilyy kapeana. SCAR:in toiminta-alue ja tuotettavan aerosolin ominaisuuksia DOS-hiukkasia tuottaessa on listattu taulukkoon 3.2.

Taulukko 3.2: SCAR:illa tuotettavan aerosolin ominaisuuksia. (Yli-Ojanperä, 2012)

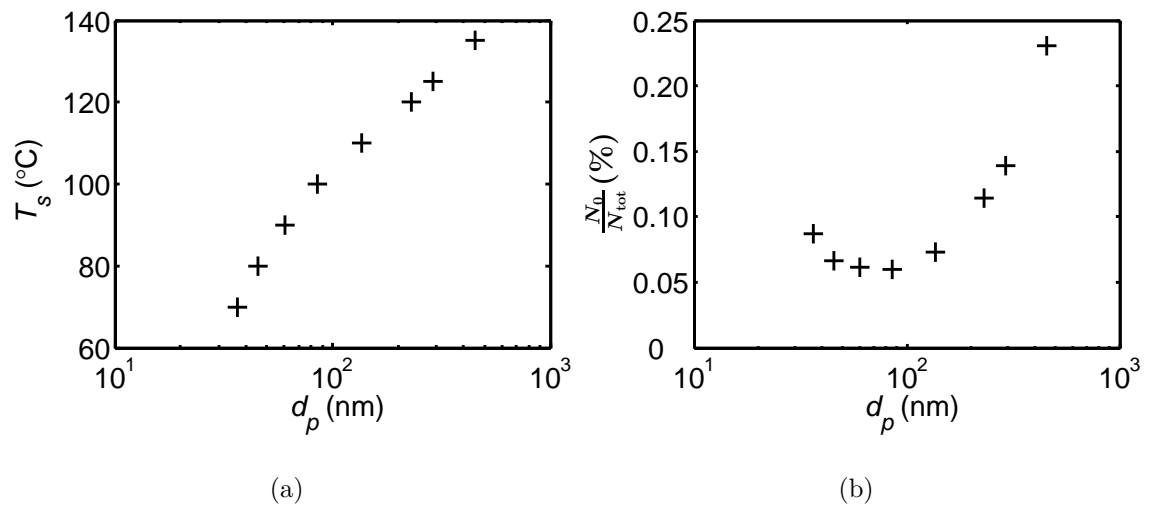
| | |
|-----------------------------------|---|
| N | $\sim 6 \cdot 10^4 \text{ \#/cm}^3 \text{ (max)}^*$ |
| $Q_{\text{näyte}}$ | 0 - 20 l/min |
| d_p | NaCl: 10 - 30 nm, matalalla pitoisuudella 30 nm:n saakka DOS: 30 - 2000 nm |
| GSD | 1.03 - 1.30 ** |
| $\rho_p (d_p \geq 30 \text{ nm})$ | 0.91 g/cm ³ |

* virtaukseen $Q = 2$ l/min saakka

** riippuu hiukkaskoosta

DOS-hiukkasia tuottaessa aerosolin lukumääräpitoisuus vastaa maksimipitoisuutta virtaukseen 2 l/min asti. Tätä suuremmat virtaukset laimennetaan typelä. Alle 30 nanometrin hiukkasia voidaan tuottaa ilman kasvatusosaa valikoimalla

DMA:n jännitteellä sopiva liikkuvuuskoko, ja yli 30 nanometrin hiukkaset kasvataan kondensaatiolla. Hiukkasten kokoon vaikuttaa ainoastaan saturaattorin lämpötila T_s , mikä tekee laitteesta hyvin helppokäyttöisen. Kuvassa 3.6 (a) esitetään saturaattorin lämpötila ja kuvassa (b) neutraalien hiukkasten osuus hiukkaskoon funktiona DOS:illa tuotetussa aerosolissa. Kuvasta nähdään, että logaritmisella koosteikolla hiukkasjakauman moodi kasvaa lähes lineaarisesti saturaattorin lämpötilan noustessa. Lisäksi SCAR:illa tuotettujen hiukkasten kokojakaumat ovat taulukon 3.2 tietojen perusteella hyvin kapeita.



Kuva 3.6: (a) Saturaattorin lämpötila ja (b) neutraalien hiukkasten osuus hiukkaskoon funktiona.

Yli-Ojanperä *et al.* (2010) mukaan DOS:in homogeeninen nukleaatio on suurin yksittäinen tekijä, joka voi vaikuttaa tuotettavan aerosolin keskimääräiseen varaukseen. Heterogeenisellä nukleaatiolla tuotetuilla hiukkasilla on yksi alkeisvaraus, joten aerosolissa kaikki neutraalit hiukkaset ovat homogeenisen nukleaation tuottamia. Neutraalien hiukkasten osuutta voidaan siten pitää yhtenä aerosolin laatua kuvaavana tekijänä. Kuvassa 3.6 suurimmallakin hiukkaskoolla neutraalien hiukkasten osuus aerosolista on alle 0.25%. Kuvan perusteella neutraalien hiukkasten osuus kasvaa aerosolissa hiukkaskoon kasvaessa.

4. MITTALAITTEIDEN KALIBROINTI

Kalibrointi on toimenpide, joka määrittää mitattavan suureen absoluuttisen arvon ja mittalaitteen näyttämän välisen suhteen (JCGM, 2013). Ainoastaan kalibroidulla laitteella tehdyt mittaukset ovat verrattavissa muihin mittaustuloksiin. Tässä luvussa esitellään kalibrointiin liittyviä käsitteitä ja aerosolifysiikan suureiden standardeja.

4.1 Kalibroinnin merkitys ja käsitteitä

Metrijärjestelmä on laajasti hyväksytty mittayksikköjen järjestelmä, joka perustuu vuonna 1875 tehtyyn metrisopimukseen. Metrisopimuksen allekirjoituksen yhteydessä Pariisissa perustettiin kansainvälinen painojen ja mittojen toimisto BIPM (Bureau International des Poids et Mesures), jonka tehtävä on ylläpitää ja edistää mittausten globaalia vertailukelpoisuutta. BIPM on vastuussa myös kansainvälisestä mittayksikköjen järjestelmästä, SI-järjestelmästä. Näin ollen BIPM tarjoaa mittayksiköille viralliset todennusmenetelmät.

Standardi tarkoittaa mittausten yhteydessä fyysistä mittausta, mittalaitetta, vertailumateriaalia tai laitteistoa, jolla voidaan määrittää, todentaa tai tuottaa mittayksikkö tai suureen arvo (JCGM, 2013). Käytännössä standardi on virallinen vertailukohde, jonka avulla esimerkiksi kalibrointi voidaan suorittaa. Standardien hierarkia alkaa kansainvälisistä standardeista, jotka toimivat virallisina referensseinä muille standardeille. Kansallinen standardi on kunkin maan tunnustama standardi, joka toimii vastaavasti referenssinä muille standardeille. Kansalliset standardit ovat usein primäärisiä standardeja, joilla on pienin mahdollinen epätarkkuus. Suomessa Mittatekniikan keskus, MIKES, ylläpitää ja kehittää kansallista mittanormaalijärjestelmää ja vastaa SI-yksikköjärjestelmän toteuttamisesta kansainvälisiin standardeihin ja sopimukseen pohjautuen (MIKES, 2013). Sekundääriset standardit ovat standardeja, joiden arvo todennetaan vertaamalla tarkasteltavaa suuretta primääriseen standardiin. Vastaavasti referenssistandardi kalibroidaan sekundääristä standardia vasten. Referenssistandardi voi olla esimerkiksi laboratorion kalibroitu mittalaite, joka toimii referenssinä muille laitteille. (BIPM, 2013)

Jos halutaan kansainvälisesti vertailukelpoisia mittaustuloksia, on kalibroinnissa käytettävien standardien oltava jäljitettävästi kalibroituja. Jäljitettävästi tehty kalibrointi tarkoittaa, että mittalaitteen näyttämä voidaan niin kutsutulla katkeamat-

tomalla kalibroitiketjulla yhdistää primääriseen standardiin (JCGM, 2013). Kun mittalaite on jäljitettävästi kalibroitu, sen näyttämä voidaan korjata vastaamaan absoluuttisesti oikeaa lukemaa, joka on vertailukelpoinen globaalisti kaikkiin vastaaviin jäljitettävästi kalibroidulla laitteella tehtyihin mittauksiin. Kalibrointi on täten ehdottoman välttämätön osa tieteellisen tutkimuksen tekemistä.

4.2 Aerosolifysiikan mittalaitteiden kalibrointi

Mittalaitteet kalibroidaan valmistajan puolesta ennen tuotteen myyntiä, ja yleensä valmistaja myös ilmoittaa, kuinka usein laite on kalibroitava. Esimerkiksi TSI suosittelee kondensatiohiukkaslaskurien kalibrointia vuosittain. Kalibroinnin tarve voi kuitenkin olla suurempi kuin valmistajan ilmoittama, mikäli laitetta käytetään esimerkiksi poikkeuksellisen likaisissa olosuhteissa.

Testiaerosolissa kalibroitavan suureen pitää pysyä vakaana kalibroinnin ajan. Lisäksi suureen tulee olla säädettävissä riittävän laajalla alueella. Testiaerosoleja käytetään kalibrointien lisäksi usein myös laitteiden tai laitteenosien testauksessa. Aerosolifysiikassa tyypillisimpiä mitattavia suureita ovat aerosolin kokojakauma sekä massa- ja lukumääräpitoisuus. Massapitoisuutta mittaavat laitteet voidaan kalibroida jäljitettävästi, kun laitteen näytevirtaus ja hiukkasten massa on määritetty jäljitettävästi kalibroiduilla instrumenteilla. Massapitoisuuden määrittäminen edellyttää hiukkasten keräämistä tunnetulla näytevirtauksella näytteeseen, josta hiukkasten massa voidaan punnita. Pienten hiukkasten kokonaismassan määrittäminen on kuitenkin epäkäytännöllistä, koska mitattavissa olevan massan kerääminen vie paljon aikaa. Tämän takia tarvitaan myös lukumääräpitoisuusstandardeja.

Hiukkaskokoa mittaavan laitteen kalibrointiin käytettävän testiaerosolin perusedellytyksiä ovat monodispersiivisyys sekä tunnettu hiukkaskoko (Berglund ja Liu, 1973). Mittausmenetelmästä riippuen myös muita suureita on tunnettava. Esimerkiksi DMA:ta kalibroitaessa aerosolihhiukkasten sähkövaraus ja muoto pitää olla hyvin määritelty. ELPI:ssä edellisten lisäksi on tunnettava myös hiukkasten tiheys. Aerosolihhiukkasten kokojakaumaa mittaaville laitteille on olemassa useita kokostandardihiukkasia, joita esitellään luvussa 4.3. Kokostandardihiukkasia voidaan tuottaa useista eri materiaaleista laajalla hiukkaskokoalueella.

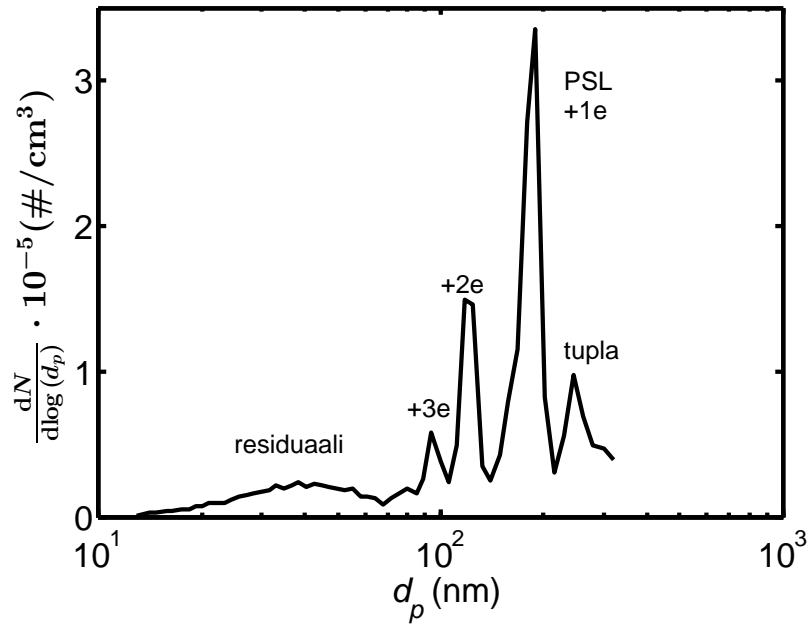
Lukumääräpitoisuutta mittaavat aerosolimittalaitteet ovat usein läpivirtauslaitteita, jolloin laitteen kalibrointi edellyttää sekä näytteenoton tilavuusvirtauksen että laitteen havainnointi- tai keräystehokkuuden kalibrointia. Mittalaitteiden näytteenoton tilavuusvirtaus voidaan kalibroida kansainvälisten tai kansallisten mittauslaitosten jäljitettäviä standardeja vastaan (Wright *et al.*, 1998, Sillanpää *et al.*, 2006). Havainnointitehokkuuden kalibrointi on sen sijaan haastavaa, sillä havainnointitehokkuus voi riippua useasta eri suureesta, joiden arvo voi vaihdella useita kerta-
luokkia. Lisäksi kalibroinnissa käytettävän aerosolin absoluuttinen lukumääräpitoi-

suus tulee tuntea, jotta voidaan määrittää, kuinka suuren osan kaikista aerosolin hiukkasista mittalaite havaitsee. Jotta havainnointitehokkuuden riippuvuus yksittäisestä suureesta voidaan todentaa, on kalibrointi pystyttävä suorittamaan siten, että yhden suureen muuttuessa muut pysyvät ennallaan. Esimerkiksi CPC:n havainnointitehokkuus riippuu sekä aerosolin absoluuttisesta lukumääräpitoisuudesta, havainnoitavien hiukkasten koosta että hiukkasmateriaalista (Wang *et al.*, 2010).

4.3 Kokostandardit

Yksi helpoiten tuotettavista ja käytetyimmistä kokostandardihiukkasista ovat kiinteät PSL- eli polystyreenihiukkaset, joiden geometrinen keskihajonta on kapeimmillaan jopa alle 1.1 (Chen *et al.*, 2011). Aerosoli voidaan valmistaa esimerkiksi pirskottamalla polystyreenin vesiliuos pisaroiksi, joista vesi kuivataan pois. PSL-hiukkaset ovat hyvin määriteltäviä sekä kooltaan että koostumukseltaan, edullisia ja aerosoli on helppo valmistaa laboratoriossa. Aerosolin lukumääräpitoisuus riippuu käytettävien hiukkasten koosta ja laimennossuhteesta. Pirskotuksessa muodostuu pääosin veden epäpuhtauksista johtuen myös niin kutsuttuja residuaalihiukkasia, joiden koko ja pitoisuus saattaa olla paljon korkeampi kuin varsinaisten PSL-hiukkasten (Whitby ja Liu, 1968). Residuaalihiukkaset on täten poistettava aerosolista ennen laitekalibrointia esimerkiksi DMA:lla. PSL-hiukkasia on saatavilla laajalla kokoalueella 10 nanometristä 30 mikrometriin (McMurry, 2000). Kuitenkin residuaalihiukkasten vuoksi pienimpien PSL-hiukkasten tuottaminen edellä kuvaillulla menetelmällä on hankalaa. Kuvassa 4.1 on DMPS:llä (wieniläinen DMA, CPC 3775) mitattu 173 nm:n kokoisten PSL-hiukkasten jakauma. Kuvasta erotetaan selvästi varsinainen yhtä alkeisvarausta kantavien PSL-hiukkasten kapea jakauma. Varsinaisen piikin lisäksi jakaumasta voidaan erotella kahden ja kolmen alkeisvarauksen omaavien PSL-hiukkasten aiheuttamat piikit sekä tuplahiukkasten eli kahden yhteen tarttuneen PSL-hiukkasten muodostama jakauma.

PSL-hiukkasia voidaan tuottaa myös elektrospraylla (mm. de la Mora *et al.*, 1990, Hayati *et al.*, 1987a,b, Chen *et al.*, 1995), joka soveltuu erityisesti pienten hiukkasten tuottamiseen. Elektrospray-menetelmällä aerosoli tuotetaan syöttämällä sähköä johtavaa nestettä kapean kapillaariputken läpi. Putken kärjen ympärille aiheutuu sähkökenttä, jonka voimakkuus yhdessä nesteen ominaisuuksien kanssa vaikuttaa pisaroiden muodostukseen. Muodostuvien hiukkasten kokoon vaikuttavat siten lukuisat tekijät kuten kapillaariputken läpimitta, nesteen syöttönopeus, sähkökentän voimakkuus ja nesteen ominaisuudet (Smith, 1986). Elektrospray-tekniikalla voidaan tuottaa monodispersiivisiä aerosoleja aina muutamasta nanometristä muutama mikrometriin saakka. Esimerkiksi Chen *et al.* (1995) tuotti sakkaroosiliuoksella monodispersiivisiä ($GSD \sim 1.1$) aerosolihiukkasia kokoalueella 1.8 nm - 4 μm . Menetelmän ongelmana on pisanamuodostuksessa hiukkasten korkea sähkövaraus,



Kuva 4.1: PSL-liuoksesta valmistetun aerosolin jakauma.

jonka vuoksi aerosoli on neutraloitava nopeasti pisanmuodostuksen jälkeen. Lisäksi aerosoliin voi elektropray-menetelmällä muodostua niin kutsuttuja satelliittihiukkasia, jotka ovat kooltaan selvästi varsinaisia hiukkasia pienempiä. Satelliittihiukkaset pitää tarvittaessa residuaalihiukkasten tavoin poistaa aerosolista.

Muita yleisesti käytettyjä kokostandardeja ovat VOAG-laitteisto (eng. Vibrating Orifice Aerosol Generator, Berglund ja Liu, 1973) ja kokostandardihiukkasilla kalibroitu DMA. VOAG:issa aerosoli tuotetaan pirsrottamalla pitoisuudeltaan tunnettu neste pienen aukon läpi. Mekaaninen aukko värähtelee vakiotaaajuudella, mikä takaa tasaisen ja yhdenmuotoisten pisaroiden tuoton. VOAG:illa tuotettujen hiukkasten koko voidaan määrittää suoraan laitteen käyttöparametreista, minkä johdosta VOAG:illa tuotettuja hiukkasia voidaan pitää kokostandardeina. Pienin mahdollinen tuotettava hiukkaskoko riippuu liuottimen puhtaudesta. VOAG soveltuu parhaiten suurien aerosolihiukkasten tuottamiseen aina noin $20\text{ }\mu\text{m}$:n hiukkaskokoon saakka. (Chen *et al.*, 2011) Tasaisesta hiukkastuotosta huolimatta VOAG:illa tuotettua aerosolia ei voida kuitenkaan pitää lukumääräpitoisuusstandardina, sillä pisaroiden häviöitä on laitteistossa vaikea estää. Pirskotettavat pisarat myös koaguloituvat helposti, mikä vaikuttaa aerosolin lukumääräpitoisuuteen. Myös VOAG-menetelmän ongelmana ovat elektroprayn yhteydessä mainitut satelliittihiukkaset.

4.4 Lukumääräpitoisuusstandardit

Ehara ja Sakurai (2010) mukaan lukumääräpitoisuusstandardeja (eng. Number Concentration Standard) voidaan toteuttaa kolmella eri menetelmällä. Ensimmäinen menetelmä perustuu hiukkasten tuottamiseen siten, että lukumääräpitoisuus voidaan määrittää suoraan laitteen käyttöparametreista. Tällaisia standardeja ovat esimerkiksi nokihiukkasia tuottava CAST (eng. Combustion Aerosol Standard, Barthazy *et al.*, 2007) ja AIST:ssa (eng. The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) sekundäärisenä referenssinä käytettävä IAG (eng. Inkjet Aerosol Generator, Iida *et al.*, 2010). AIST:n IAG:lla voidaan tuottaa monodispersiivisiä kiinteitä tai nestemäisiä hiukkasia hiukkaskokoalueella $0.35 - 10 \mu\text{m}$. Laitteen lukumääräpitoisuutta ei vielä tähän mennessä olla pystytty jäljittämään SI-järjestelmään, mikä tekee siitä sekundäärisen kalibrointireferenssin.

Toinen tapa lukumääräpitoisuuden kalibrointiin on tuottaa referenssiaerosoli, jossa vakiolukumääräpitoisuus säilytetään vertailuastiassa. Esimerkiksi Koch *et al.* (2008) esitteli menetelmän, jossa suljetussa kammiossa ainoastaan koagulaatio vaikuttaa hiukkasten lukumääräpitoisuuteen. Aerosolin lukumääräpitoisuus voidaan siten johtaa Brownin liikkeeseen perustuen, kun aerosolin ikä tunnetaan tarkasti. Kuitenkin sekä lukumääräpitoisuus että hiukkaskoko muuttuvat kammiossa koko ajan koagulaation vuoksi, joten menetelmä ei ole käyttökelpoinen lukumääräpitoisuuden primääristandardiksi. Tällä hetkellä käytetyin lukumääräpitoisuuden kalibrointimenetelmä on instrumenttimenetelmä. Menetelmässä sellainen mittalaite toimii lukumääräpitoisuuden referenssinä, jossa havainnointitehokkuus on hyvin määriteltä. Hiukkaskoosta riippuen voidaan käyttää eri referenssejä. Esimerkiksi suurilla hiukkaskokoalueilla ($d_p > 1 \mu\text{m}$) laitteen vaste voidaan kalibroida jäljitettävää massareferenssiä vastaan. Kuten jo aiemmin todettiin, massapitoisuuden määrittäminen on kuitenkin pienillä hiukkasilla aikaa vievää.

Pienistä hiukkasista pystytään helpohkosti mittaamaan sähköinen vaste, joten referenssinä voidaan näin ollen käyttää sähköistä kalibrointia yhdistämällä DMA ja Faradayn kuppi aerosolielektrometri eli FCAE (eng. Faraday Cup Aerosol Electrometer) (Liu ja Pui, 1974). FCAE:n toiminta perustuu aerosolihiukkasten sähkövarauksen mittaamiseen. Aerosoli johdetaan sähköisesti eristetyn kupin läpi tunnetulla virtauksella esimerkiksi massavirtasäätimen avulla. Kupin sisällä oleva korkean keräystehokkuuden omaava suodatin kerää läpivirtaavasta aerosolista hiukkaset. Kupin ulkokuori on maadoitettu, joten hiukkasten sähkövaraus voidaan mitata suodattimelta sähkövirtana elektrometrillä. Elektrometrillä mitatusta sähkövirrasta voidaan laskea aerosolihiukkasten lukumääräpitoisuus, kun kupin läpi kulkeva tilavuusvirta, hiukkasten keskimääräinen varaustila, suodattimen havainnointitehokkuus sekä elektrometrin kalibrointivakio tunnetaan. (Yli-Ojanperä, 2012).

Luvussa 3.6 esitelty SCAR on validoitu lukumääräpitoisuusstandardiksi kokoalueella 10 - 500 nm (Högström *et al.*, 2011). Lukumääräpitoisuusvasteen kalibroinnin lisäksi SCAR:illa tuotettavaa aerosolia voidaan käyttää kokovasteen kalibrointiin. Nykyisin SCAR:illa pystytään tuottamaan hiukkasia poikkeuksellisen laajalla kokoalueella jopa kahden mikrometrin kokoon saakka (Järvinen *et al.*, 2013). Aerosolin generointitavan ansiosta SCAR:illa tuotettuun aerosoliin ei synny residuaalihiukkasia kuten edellä esiteltyjen kokostandardien tuotantomenetelmissä.

5. KIINTEIDEN AEROSOLIHUUKKASTEN TUOTTAMINEN SCAR:ILLA

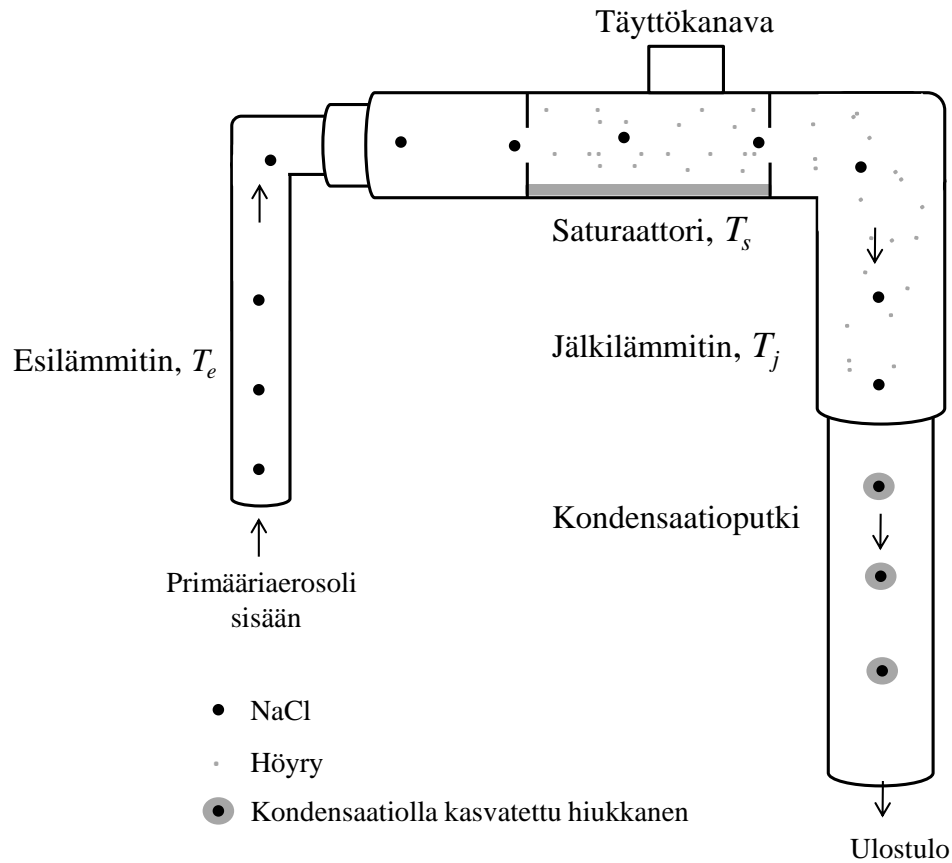
5.1 Tavoitteet ja lähtökohdat

Tämän työn päätavoite, kiinteiden aerosolihiukkasten tuottaminen SCAR:illa, pitää sisällään useita vaatimuksia. Jotta kiinteillä hiukkasilla voitaisiin suorittaa kalibrointeja samoille instrumenteille kuin nestemäisillä hiukkasilla, on kiinteiden hiukkasten ominaisuudet pystyttävä määrittelemään yhtä hyvin kuin DOS-hiukkasten. Taulukkoon 3.2 koottujen ominaisuuksien perusteella kiinteiden hiukkasten kokoja-kaumien tulisi olla mahdollisimman kapeita, ja hiukkasia pitäisi pystyä tuottamaan laajalla kokoalueella. Yksi tärkeimmistä ominaisuuksista on hiukkasten sähkövaraus. SCAR:illa tuotettavien kiinteiden hiukkasten keskimääräinen sähkövaraus pitäisi olla yhden alkeisvarauksen suuruinen DOS-hiukkasten tapaan. Koska höyryn homogeeninen nukleatio on Yli-Ojanperä *et al.* (2010) mukaan suurin aerosolin sähkövaraukseen vaikuttava tekijä, on neutraalien hiukkasten muodostuminen aerosolissa yksi tärkeimmistä tutkimuskohteista.

Lisäksi lukumääräpitoisuusreferenssiltä vaaditaan, että aerosolin lukumääräpitoisuus säilyy ajan suhteen vakaana. Lukumääräpitoisuuden tasaisuuden SCAR:issa takaa primääriaerosolin tasainen tuotto. Aerodynaamista kokovastetta mittaavien laitteiden kalibrointi edellyttää myös hiukkasten tiheyden ja muodon tuntemista. Nestemäiset hiukkaset hakeutuvat pallomaiseen muotoon pintajännityksen ansiosta, mutta kiinteillä hiukkasilla vastaavaa oletusta ei voida tehdä. Yhtenä tavoitteena on siten hiukkasten muodon ja tiheyden määrittäminen. Luvussa 5.3 kuvataan yksityiskohtaisesti, mitä mittausmenetelmiä edellä mainittujen aerosolia karakterisovien tavoitteiden saavuttamiseksi käytettiin.

Kaikissa mittauksissa primääriaerosoli valmistettiin SCAR:illa luvussa 3.6 kuvattulla tavalla natriumkloridin vesiliuoksesta, jonka pitoisuus oli 2.0 g/l. SCAR:in läpi hiukkaset kuljetettiin DOS-kasvatuksen ohi, ja ulostulon jälkeen aerosoli johdettiin kiinteiden hiukkasten kasvatusosaan, joka SCAR:iin on erikseen teetetty kiinteiden hiukkasten tuottamista varten. Primääriaerosolin tilavuusvirtaus kasvatusosan läpi oli kaikissa mittauksissa 2 l/min.

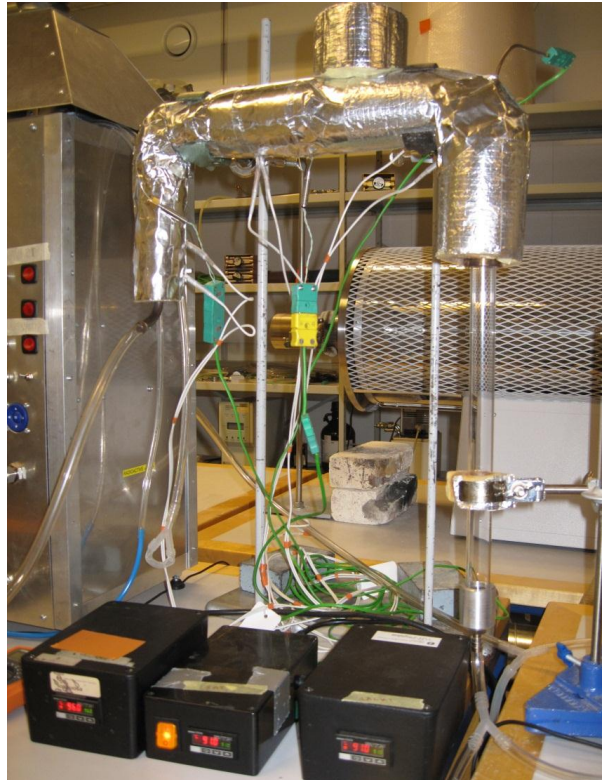
Kuvassa 5.1 havainnollistetaan hiukkasten kasvatusprosessia SCAR:issa. Alaindeksillä s viitataan saturaattoriin, e esilämmittimeen ja j jälkilämmittimeen.



Kuva 5.1: Periaatekuva kiinteiden hiukkasten kasvatuksesta SCAR:issa.

Kasvatusosa koostuu neljästä komponentista, esilämmittimestä, saturaattorista, jälkilämmittimestä ja kondensaatioputkesta. Primääriaerosoli johdetaan laitteistossa ensimmäiseksi esilämmittimeen. Saturaattorissa kasvatusainetta haihdutetaan primääriaerosolin sekaan. Saturaattorin lämpötila on siten ainoa höyryn määrään vaikuttava suure. Saturaattorin jälkeen höyry ja primäärihiukkaset sekoittuvat jälkilämmittimessä, jota seuraa kondensaatioputki. Kondensaatioputkessa lämpötilan laskiessa höyryn osapaine säilyy samana samalla, kun höyrynpaine laskee luvussa 2.2 esitetyllä tavalla. Näin saavutetaan ylikylläinen saturaatiosuhde, ja kasvatusaineen höyry kondensoituu primäärihiukkasiin.

Lämpötilan kontrollointia varten esi- ja jälkilämmittimen sekä saturaattorin ympärille kiedottiin erilliset lämpövastukset ja -anturit sekä lämpöeristeet. Kuva 5.2 on otettu kasvatusosasta mittaustilanteessa. Saturaattori toimii varastona kasvatusaineelle, jota voidaan lisätä helposti täyttökanavasta. Kondensaatioputki on pituudeltaan noin 35 cm pitkä lasiputki, joka voidaan helposti kiinnittää jälkilämmittimeen o-renkaalla. Kondensaatioputken lämpötilaa ei kontrolloida lämpövastuksilla, vaan lämpötila viilenee vapaasti huoneenlämpötilaan. Jäähdytysnopeus riippuu siten putken ja ympäristön ominaisuuksista. Sopiva jäähdytys luo ylikylläisen sa-



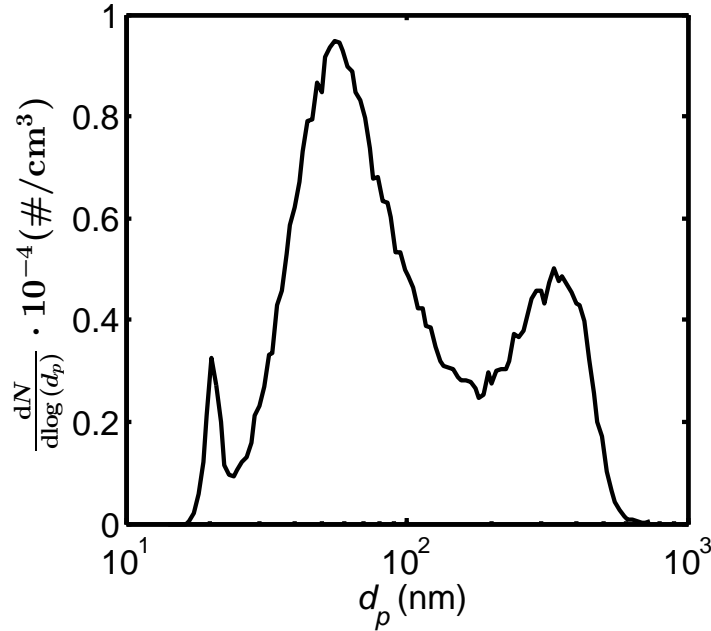
Kuva 5.2: Kasvatusosa mittauskäytössä.

turaatiotilan, jossa höyryn kondensaatio hiukkasiin tapahtuu kondensaatioputken aikana. Liian nopea jäähtyminen saa aikaan suuren ylikyllästystilan, mikä voi johdattaa höyryn homogeeniseen nukleatioon. Liian hidas jäähtyminen taas ei saa aikaan riittävää ylikyllästystilaa, jolloin hiukkasten kasvu ei aktivoidu kondensaatioputken aikana. Tällöin höyry kondensoituu helposti laitteiston seinille ja linjastoon.

Kiinteitä hiukkasia yritettiin aiemmin kasvattaa SCAR:illa kahdella eri kasvatusaineella. Ensimmäinen testattava aine oli karnaubavaha, joka on useiden orgaanisten aineiden seos (Wolfmeier *et al.*, 2002). Karnaubavahalla pystytään kasvattamaan hiukkasia, mutta ongelmana on seoksen muuntuminen prosessissa. Tämän vuoksi kasvatusaineeksi haluttiin valita puhdas yhdiste, ja aerosolihiukkasia tuotettiin lauriinihapolla (LA, eng. Lauric acid), joka on rasvahappo. Rasvahapot ovat vahamaisia aineita, joita esiintyy runsaasti luonnossa (Wen ja Huang, 2012). Esimerkiksi kynttilät valmistetaan palmitiini- ja steariinihapon seoksesta.

Kiinteiden hiukkasten kasvatuksessa lauriinihapolla esiintyi kuitenkin useita ongelmia. Kuvassa 5.3 on tyypillinen lauriinihapolla tuotetun aerosolin jakauma. Päähiukkaskasvatus ei kasvanut tasaisesti, vaan hiukkaset kasvoivat useissa eri moodeissa. Moodilla tässä tarkoitetaan normaalijakauman muotoista jakaumaa. Esimerkiksi kuvan 5.3 jakaumassa moodeja on kolme. Kaikkien moodien hiukkasilla oli sähkövaraus. Tämä viittaa siihen, että lauriinihappoa kondensoitui suolaytimiin,

mutta hiukkaset kasvoivat hyvin epätasaisesti. Pienin moodeista on lähellä alkupe-
räistä primäärikokoa, mistä voidaan päätellä, että kaikkia hiukkasia ei saatu akti-
voitua kasvuun.



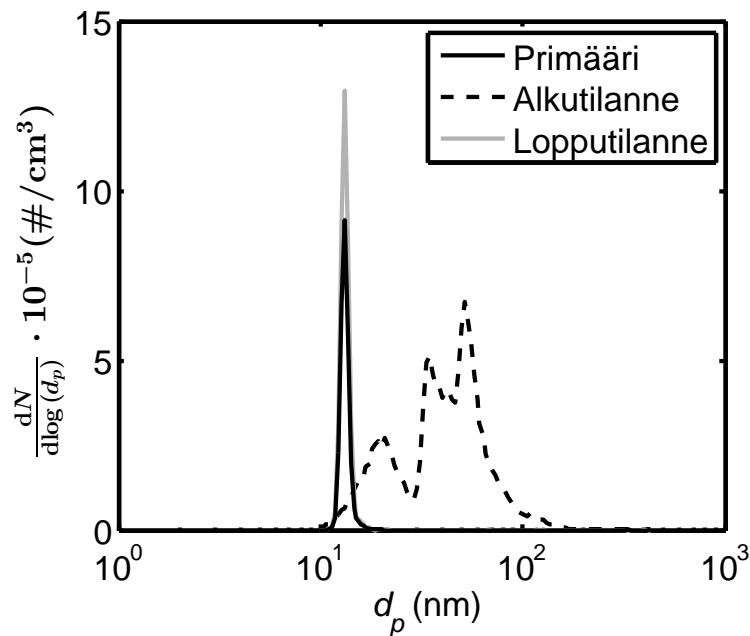
Kuva 5.3: Lauriinihapolla kasvatettujen hiukkasten jakauma.

Epätasaisen kasvun lisäksi osa lauriinihaposta ei kondensoitunut hiukkasiin ol-
lenkaan. Lauriinihappo kondensoitui siten letkujen pintoihin ja tukki pahimmillaan
virtauksen kulkemisen linjastossa. Mittausten perusteella pääteltiin, että lauriiniha-
pon sulamispiste on liian matala, jotta höyry ehtisi kondensoitua hiukkasiin kon-
densaatioputken aikana. Kondensaatioputken pitäisi olla selvästi pidempi tai kas-
vatusaine pitäisi vaihtaa kokonaan toiseen, jotta kasvatus voisi onnistua halutulla
tavalla. Näiden mittausten aikana kondensaatioputken pituus oli noin 30 cm.

Ennen uuden kasvatusaineen lisäämistä saturaattoriin kasvatusosa puhdistettiin
kuumentamalla putki läpikotaisin. Puhdistuksen aikana edellisenä kasvatusaineena
käytetty lauriinihappo höyrystyi putkesta useiden minuuttien ajan silminnähävä-
nä valkoisena höyrynä. Osan puhtaus testattiin nostamalla lämpötiloja vastaavalla
tavalla kuin hiukkasia kasvatettaessa, kun osan läpi ajettiin SCAR:illa tuotettua
primääriaerosolia. Kasvatusosan jälkeen hiukkasten koko mitattiin SMPS:llä. Puh-
taassa osassa jakauman ei pitäisi kasvaa, vaikka lämpötiloja nostetaan.

Kuvassa 5.4 primäärijakauma on mitattu ennen lämpötilojen nostoa. Alkutilan-
ne viittaa tilanteeseen, jossa lämpötilat on nostettu maksimiarvoon 150 °C. Tällöin
parissa SMPS-jakaumassa oli selvästi kolme moodia kuten aikaisemmissa lauriini-
happomittauksissa. Jakauma lähti kuitenkin nopeasti laskemaan ja palautui lopulta

alkuperäiseen primäärikokoon. Kuvassa lopputilanne on saavutettu odottamalla jakauman palautumista alkutilanteeseen kasvatussystemin lämpötilojen ollessa maksimiarvossa.



Kuva 5.4: Kasvatusosan puhdistuksen yhteydessä mitattuja jakaumia.

Kuvan 5.4 nojalla voidaan olla varmoja, että kasvatusosassa ei ole mittausten aloitushetkellä uuden kasvatusaineen lisäksi muita kasvatukseen vaikuttavia aineita.

5.2 Kasvatusaineen valinta

Aiempien mittausten perusteella kiinteiden aerosolihiukkasten tuottaminen heterogeenisella nukleaatiolla on lähtökohtaisesti haastava tapa generoida aerosolihiukkasia. Laitteistossa tapahtuu lukuisia termodynaamisia prosesseja mukaan lukien olomuodonmuutokset, joita pyritään hallitsemaan SCAR:issa ainoastaan lämpötilan avulla. Kasvatusaineen on täytettävä muutamia ehtoja, jotta kiinteiden hiukkasten tuottaminen olisi mahdollista. Ensinnäkin aineen on oltava huoneenlämmössä kiinteässä olomuodossa. Energiankulutusta ja laitteen käyttömukavuutta ajatellen aineen sulamispiste ei kuitenkaan saisi olla turhan korkea. Kasvatusaineen kiehumis- ja leimahduspisteiden puolestaan pitää olla riittävän korkeat, jotta laitteiston lämpötilaa voidaan turvallisesti nostaa suuria hiukkasia tuotettaessa. Kalibroinnissa käytettävän testiaerosolin hiukkasten pitää olla ominaisuuksiltaan hyvin tunnetut. Siten aineen termodynaamisten ominaisuuksien tarkka tunteminen on eduksi.

Tässä työssä kiinteitä aerosolihiukkasia tuotetaan steariinihapolla. Taulukkoon 5.1

koottujen termodynaamisten ominaisuuksien perusteella steariinihappo on lauriinihapon jälkeen potentiaallinen valinta kasvatusaineeksi. Lauriinihappoon verrattuna steariinihapolla on selkeästi korkeampi sulamispiste ja matalampi höyrynpaine. Steariinihappo täyttää kaikki kasvatusaineelle edellä esitetyt vaatimukset. Lisäksi steariinihappo ei ole myrkyllinen tai syövytä metallipintoja, ja se on stabiili sekä kemiallisesti että termisesti. (Sari ja Kaygusuz, 2001, Feldman *et al.*, 1989) Rasvahappojen termodynaamisia ominaisuuksia on tutkittu paljon niiden monipuolisten sovelluskohteiden vuoksi. Esimerkiksi energia-alalla steariinihappoa voidaan käyttää lämpöenergian varastoinnin sovelluksiin (Feldman *et al.*, 1989, Sari ja Kaygusuz, 2001, Karaipekli *et al.*, 2007). Steariinihappoa käytetään kuitenkin usein seoksissa, ja puhtaana aineen ominaisuuksista on siten saatavilla rajoitetusti tietoa. Steariinihapon valintaa tukee myös se, että steariinihappo mainitaan mahdollisena kasvatusaineena Topasin Aerosoligeneraattorissa SLG 270 (TOPAS, 1998), jossa hiukkasten kasvatus perustuu heterogeeniseen nukleatioon.

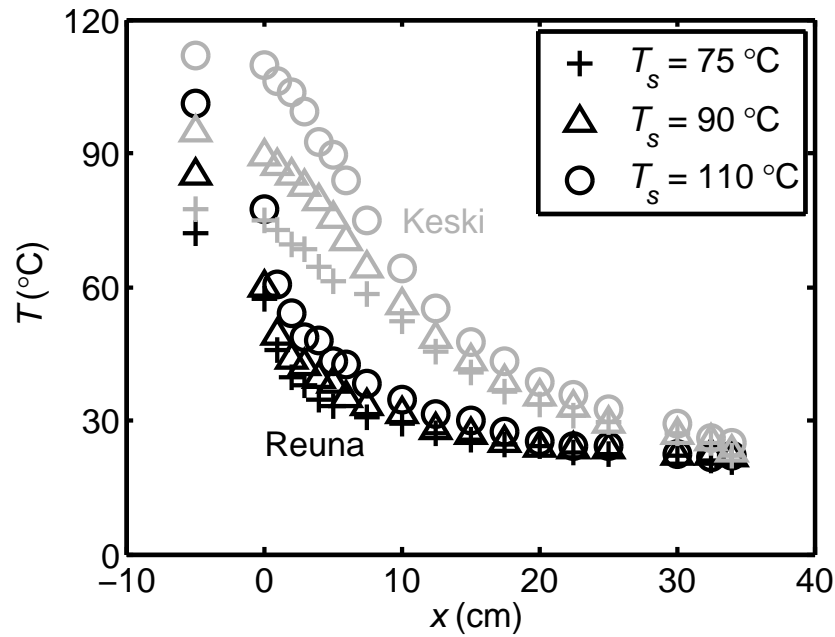
Taulukko 5.1: Lauriinihapon, di-oktyyli sebakaatin ja steariinihapon termodynaamisia ominaisuuksia. (1: Lide, 2008, s. 3-224,278,462) (2: Yaws, 2012) (3: NLM, 2013) (4: Wen ja Huang, 2012) (5: ECHA, 2014)

| | LA | DOS | SA |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|
| Molekyylikaava | $C_{12}H_{24}O_2$ | $C_{26}H_{50}O_4$ | $C_{18}H_{36}O_2$ |
| Sulamispiste ($^{\circ}C$)¹ | 43.8 | -48.0 | 69.3 |
| Kiehumispiste ($^{\circ}C$)¹ | 225 | 256 | 350 |
| Leimahduspiste ($^{\circ}C$)² | 156.9 | 210 | 196.0 |
| Höyrynpaine huoneenlämmössä (kPa)³ | 2.1E-6 | 1.3E-8 | 5.7E-9 |
| Tiheys huoneenlämmössä (g/cm³)^{1,3} | 0.883 | 0.912 | 0.94 |
| Nesteen pintajännitys (mN/m)^{4,5} | 27 | 31 | 30 |
| Moolimassa (g/mol) | 200.32 | 478.66 | 284.48 |

Luvussa 2.2 esitetyn Kelvin-ilmiön kannalta hiukkasen kasvu aktivoituu sitä helpommin, mitä matalampia ovat kasvatusaineen pintajännitys ja molekyylimassa, ja mitä suurempi on materiaalin tiheys. Steariinihapon pintajännitys nestemäisessä olomuodossa on samaa luokkaa kuin DOS:illa, mutta moolimassa on selvästi pienempi. Nestemäisessä olomuodossa steariinihapon tiheys on 844 kg/m³, joka on hieman pienempi kuin kiinteän olomuodon tiheys. Kuitenkin näiden termodynaamisten ominaisuuksien nojalla nestemäisten steariinihappopisaroiden tuottaminen pitäisi onnistua samoissa kasvuolosuhteissa kuin DOS-pisaroiden muodostus.

Ennen steariinihapon lisäystä saturaattoriin tutkittiin kaasuvirtauksen jäähtymistä kondensaatioputkessa. Kasvatusosan läpi ajettiin paineilmaa virtauksella $Q = 2$ l/min, ja kondensaatioputkessa lämpötila mitattiin samanaikaisesti putken keskellä ja reunassa samalla aksiaalisella etäisyydellä jälkilämmittimestä. Mittauksen aikana kaikki kasvatusosan komponentit olivat samassa lämpötilassa.

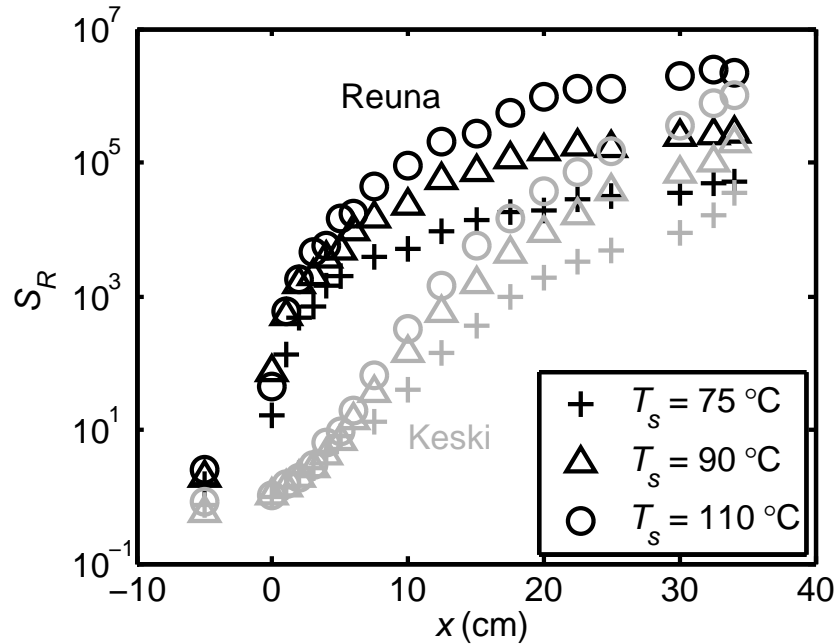
Kuvassa 5.5 esitetään virtauksen lämpötila kondensaatioputken keskellä ja reunalla kolmella eri kasvatusosan lämpötilalla. Etäisyys x -akselilla tarkoittaa anturin etäisyyttä jälkilämmittimen ulostulosta, ja negatiivinen etäisyys tarkoittaa jälkilämmittimen sisällä mitattua mittapistettä. Kuvasta nähdään, että kondensaatioputken reunalla virtauksen jäähtyminen ei riipu kasvatusosan lämpötilasta. Heti kondensaatioputken alussa ($x = 0$ cm) kaikki reunalla mitatut pisteet ovat lähes samassa lämpötilassa. Virtauksen keskellä sen sijaan jäähtyminen on hitaampaa kuin virtauksen reunalla. Noin viidentoista senttimetrin päässä jälkilämmittimestä lämpötilat virtauksen keskellä ovat kasvatusosan lämpötilasta riippumatta suunnilleen samat.



Kuva 5.5: Jäähtyminen kondensaatioputkessa etäisyydellä x jälkilämmittimen ulostulosta.

Mitattujen lämpötilojen avulla arvioitiin SA-höyryn maksimisaturaatiosuhteita kondensaatioputkessa. Saturaattorin lämpötilasta riippuu, kuinka paljon höyryä virtaukseen vapautuu. Siten höyryn suurin mahdollinen osapaine on steariinihapon höyrynpaine saturaattorin lämpötilassa. Höyrynpaine kondensaatioputken pisteessä laskettiin kunkin mittauspisteen lämpötilassa Antoine-yhtälöllä (2.8), jossa Antoinevakioina käytettiin kuvan 2.2 sovitteen antamia arvoja $A = 9.33$, $B = 2085$ ja $C = -163.7$. Saturaatiosuhde laskettiin kaavalla (2.2). Laskennassa oletettiin, että kaikki höyry kulkee kondensaatioputken läpi ilman häviöitä, primäärihiukkasia ja hiukkasmuodostusta. Saturaatiosuhteet eivät täten kuvaa höyryn todellista saturaatiotilaa kondensaatioputkessa, mutta tulosten perusteella voidaan vertailla saturaatiosuhteiden suhteellisia muutoksia kasvatusosan lämpötilan muuttuessa sekä virtauksen keskellä että reunalla. Todellisuudessa merkittävä osa höyrystä tarttuu

kasvatusosan pintoihin kiinni ja osa kondensoituu hiukkasiin, joten todellinen saturaatiotila kondensaatioputkessa on paljon arvioitua maksimiarvoa pienempi.



Kuva 5.6: Saturaatiosuhteiden arvioita kondensaatioputkessa saturaattorin eri lämpötiloilla.

Kuvan 5.6 perusteella höyryn saturaatioaste virtauksen keskellä ei juurikaan riipu kasvatusosan lämpötilasta tarkasteltaessa kondensaatioputken ensimmäisiä senttimetrejä. Tämä viittaa siihen, että virtauksen keskellä kasvatusolosuhteet säilyvät samana, kun hiukkaskokoa kasvatetaan. Virtauksen reunalla saturaatiosuhde nousee voimakkaasti heti kondensaatioputken alkumatkalla. Korkea saturaatiotila johtaa hiukkasten nopeaan kondensaatiokasvuun, ja voi johtaa helposti myös homogeeniseen nukleatioon. Siten homogeeninen nukleatio tapahtuu todennäköisemmin virtauksen reunalla kuin keskellä virtausta. Kuvan nojalla samalla aksiaalisella etäisyydellä jälkilämmittimestä kondensaatioputkessa vallitsee epähomogeeninen saturaatiotila. Tämä voi johtaa siihen, että hiukkaset kasvavat eri kokoisiksi riippuen siitä, missä kohtaa virtausta ne kulkevat.

Jotta steariinihapolla voitaisiin tuottaa kiinteitä hiukkasia, on kondensaatioputkessa hiukkasten ehdittävä sekä kasvaa lopulliseen kokoonsa että kiinteytyä. Periaatteessa hiukkasen kasvu ja kiinteytyminen voi tapahtua samanaikaisesti. Oletetaan kuitenkin yksinkertaisuuden vuoksi, että hiukkaset saavuttavat nopeasti lopullisen kokonsa, jonka jälkeen hiukkanen kiinteytyy. Tällöin hiukkasen kiinteytymiseen kuluva aikaa voidaan arvioida olettamalla, että kiinteytyminen perustuu konvektiiiviseen lämmönsiirtoon. Steariinihapon sulamislämpö q_{sp} eli sulamispisteessä vapau-

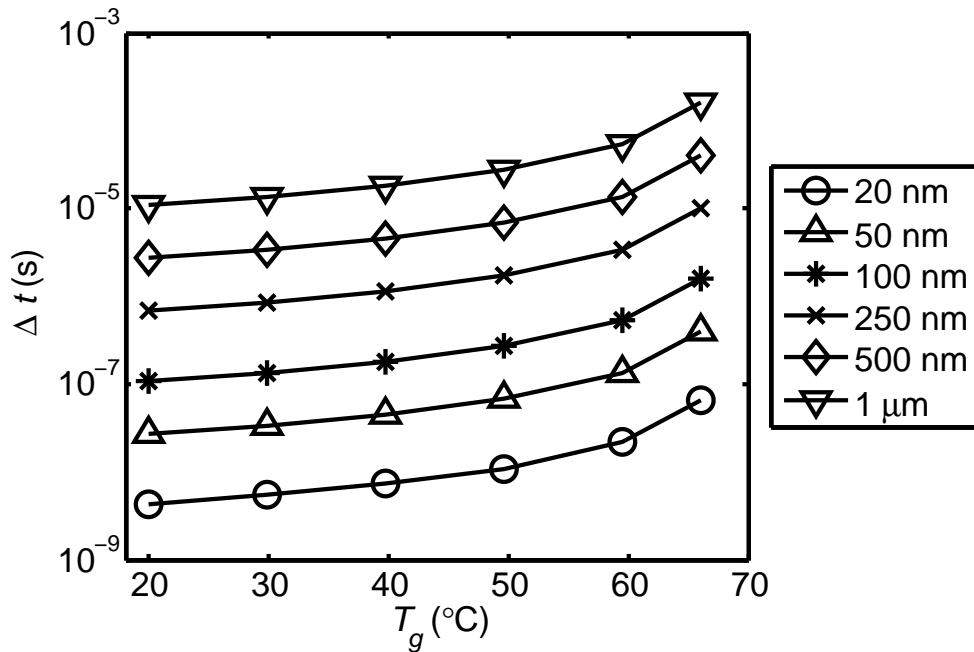
tuvan energian määrä grammaa kohden on 199 J/g (Lide, 2008). Lämmönsiirron nopeus \dot{q}_c sulamispisteessä riippuu hiukkasen koosta, kaasun lämmönjohtavuudesta k sekä hiukkasen ja hiukkasta ympäröivän kaasun välisestä lämpötilaerosta kaavan

$$\dot{q}_c = 2\pi d_p \cdot k \cdot (T_{sp} - T_g) \quad (5.1)$$

mukaisesti (Crowe *et al.*, 2011). Kiinteytymisen ajan hiukkasen lämpötilan oletetaan pysyvän steariinihapon sulamispisteessä T_{sp} , vaikka kaasun lämpötila T_g muuttuu. Ilman lämmönjohtavuus huoneenlämmössä on 0.026 W/mK (Lide, 2008). Jos hiukkaset oletetaan pallomaisiksi, voidaan yhden hiukkasen kiinteytymiseen kuluva aika arvioida kaavalla

$$\Delta t = \frac{q_{sp}}{\dot{q}_c} \cdot m_p = \frac{\pi}{6} \cdot \frac{q_{sp}}{\dot{q}_c} \cdot \rho_p \cdot d_p^3. \quad (5.2)$$

Kuvassa 5.7 esitetään hiukkasen kiinteytymisaika kuudella eri hiukkaskoolla kaasun lämpötilan T_g laskiessa steariinihapon sulamispisteestä huoneenlämpöön. Laskettujen kiinteytymisaikojen perusteella nestemäinen steariinihappohiukkanen kiinteytyy hyvin nopeasti.



Kuva 5.7: SA-hiukkasten kiinteytymisaikoja kaasun lämpötilan funktiona.

Kiinteytymisaikaa voidaan verrata kaasun viipymäaikaan kondensaatioputkessa. Jos kondensaatioputken läpi kulkee huoneenlämmössä kaasua tilavuusvirtauksella $Q = 2.0$ l/min, on virtauksen viipymäaika putkessa

$$t = \frac{l}{Q/A} = \frac{l \cdot \pi r^2}{Q} \approx 3.30 \text{ s}, \quad (5.3)$$

jossa $l = 35 \text{ cm}$ on kondensaatioputken pituus ja $r = 1 \text{ cm}$ putken säde. Hiukkaskoosta riippumatta kiinteytymisaika on useita kertaluokkia pienempi kuin viipymäaika kondensaatioputkessa, mikä viittaa siihen, että hiukkanen ehtii kiinteytyä kondensaatioputken aikana. Tämän arvion perusteella hiukkaset ovat kiinteässä olomuodossa heti kasvatusosan jälkeen.

5.3 Aerosolin ominaisuuksia karakterisoivat mittaukset

Tässä luvussa esitellään mittaukset, joilla pyrittiin karakterisoidaan käyttäjän kanalta aerosolin oleellisia ominaisuuksia. Yksittäisen parametrin vaikutus aerosolin tiettyyn ominaisuuteen voidaan havaita vain tekemällä mittauksia siten, että vain yhtä parametria muutetaan peräkkäisten mittausten välillä. Työssä esitetään siten vain oleelliset mittaukset ja tulokset lukuisista mittaussarjoista, jotka voidaan jakaa karkeasti kolmeen osaan. Laitteistolle etsittiin optimaaliset käyttöparametrit, joilla hiukkaskokojakauma saadaan kasvamaan yhdessä moodissa mahdollisimman kapeana. Toisen kokonaisuuden muodostavissa mittauksissa tutkittiin hiukkasten muotoa ja tiheyttä. Mittauksissa käytetyt menetelmät ja mittausten tavoitteet esitellään seuraavissa aliluvuissa. Aerosolin sähköisistä ominaisuuksista tutkittiin neutraalien hiukkasten osuutta ja muodostumista aerosolissa.

Kaikissa mittauksissa aerosolihiukkasten kokojakauma mitattiin kasvatuksen jälkeen joko SMPS:llä tai DMPS:llä. Kondensaatiohiukkaskaskureina käytettiin CPC:n malleja 3025A ja 3776, ja liikkuvuusanalysointoreina TSI:n DMA:ta 3071A sekä Wieniläistä DMA:ta. SMPS-mittauksissa jännitteen nostoaikana käytettiin 180 – 210 s ja laskuaikana 30 s, jotta CPC:iden vasteajan vaikutus jakaumien muotoon ja leveyteen saatiin minimoitua. Isoja hiukkaskokoja mitattaessa koon määrittämiseen käytettiin DMPS-laitteistoa, jotta jakaumassa nähtäisiin myös mikrometriä suuremmat hiukkaset. Taulukkoon 5.2 on koottu DMPS-mittauksissa käytetyt asetukset.

Taulukko 5.2: DMPS-mittauksissa käytetyt asetukset.

| | |
|------------------|-------|
| Tasoitumisaika | 10 s |
| Mittausaika | 5 s |
| Minimijännite | 100 V |
| Maksimijännite | 10 kV |
| Mittauspisteitä | 60 |
| Mittauksen kesto | 900 s |

DMPS-mittauksissa DMA:sta ohitettiin jyrkkiä mutkia sisältävät osat. Kasva-

tusosasta aerosolia ei ohjattu DMA:lle normaaliin tapaan etupaneelin kautta, vaan näytevirtaus Q_{poly} johdettiin suoraan liikkuvuusanalysaattorin sisään. Vastaavasti ulostulovirtaus Q_{mono} johdettiin suoraan DMA:n ulostulosta CPC:lle.

5.3.1 Hiukkaskokojakauman kasvu ja muoto

Steariinihappoa käytettiin tässä työssä ensimmäistä kertaa kasvatusaineena SCAR:illa tuotettavassa aerosolissa. Koska aiemmissa mittauksissa muilla kasvatusaineilla hiukkasten kasvu tapahtui useissa eri moodeissa, oli aerosolihiukkasten kasvun kannalta ensisijaisen tärkeää tutkia, pystytäänkö hiukkaset kasvattamaan yhtenä moodina. Kasvatus toteutettiin erilaisilla kasvatusosan lämpötilakombinaatioilla, jotta saatiin selville, miten laitteiston eri parametrit vaikuttavat jakauman kasvuun ja muotoon. Jakauman muodon tärkeimpänä parametrina pidetään jakauman leveyttä, jota kuvaa geometrinen keskihajonta.

Kelvin-ilmiön mukaan hiukkaskoon kasvaessa kondensaatiokasvuun vaadittavan saturaatiosuhteen arvo pienenee. Näin ollen primäärihiukkasten koko voi vaikuttaa kasvuun. Primäärikoon vaikutuksen tutkimiseksi hiukkasia kasvatettiin kolmella eri primäärikoolla. SCAR:in sisäisen DMA:n jännitettä kasvattamalla voidaan helposti kasvattaa primääriaerosolin hiukkaskokojakaumaa. Primäärikokoa ei voida kuitenkaan kasvattaa kovin paljoa, jotta hiukkasten keskimääräinen sähkövaraus on yhden alkeisvarauksen suuruinen. Mittauksissa hiukkasten kokojakauma mitattiin samalla SMPS:llä samoja tilavuusvirtauksia käyttäen, joten laitteistojärjestelyt tai -asetukset eivät vaikuttaneet jakaumien muotoon.

Edellisten mittausten lisäksi hiukkasten kasvua tutkittiin erikseen virtauksen reunalla ja keskellä. Kuvan 5.6 perusteella höyryn ylikylläisyydellä on selvästi suurempi lähellä kondensaatioputken reunaa kuin keskellä virtausta, minkä johdosta on mahdollista, että reunalla kulkevat hiukkaset kasvavat suurempaan kokoon kuin virtauksen keskellä kulkevat. Mittausta varten kondensaatioputken ulostuloa muutettiin siten, että näyte voidaan ottaa joko keskeltä virtausta halkaisijaltaan 6 mm:n pillillä tai virtauksen reunalta. Muutetulla ulostulolla aerosolia otettiin tilavuusvirtauksella 0.3 l/min. Kokojakauma mitattiin SMPS:llä (wieniläinen DMA, CPC 3775), jossa DMA:n suojavirtauksen tilavuusvirtaus oli 3 l/min.

5.3.2 Hiukkasten muoto ja tiheys

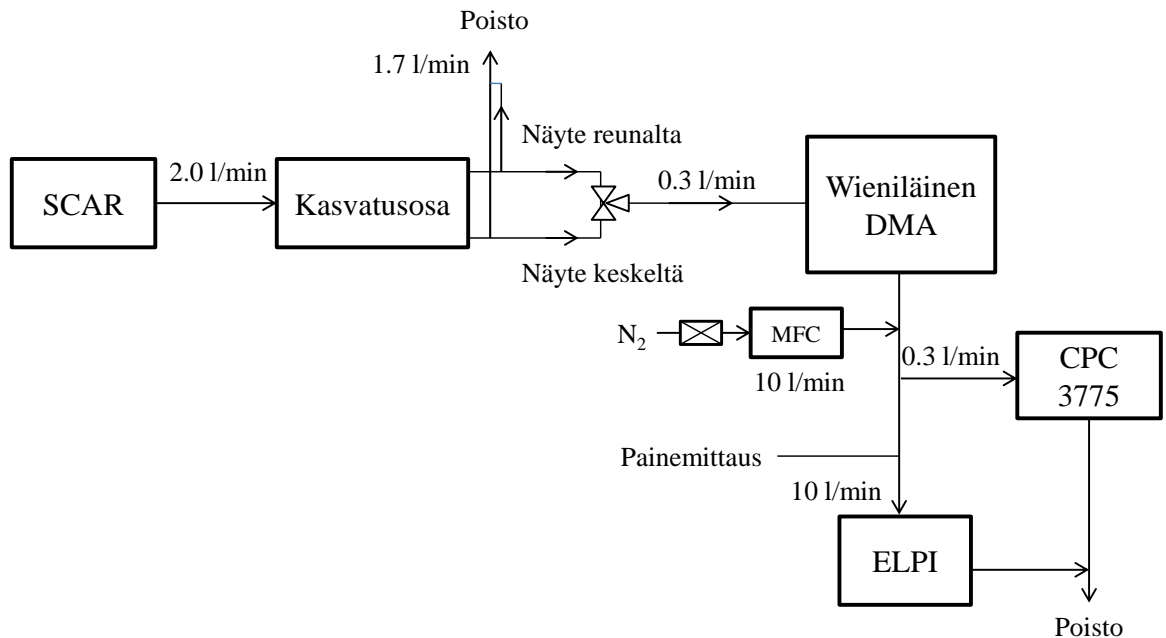
Aerosolihiukkasten muodon määrittämiseksi hiukkaset kuvattiin TTY:n Materiaaliopin laitoksella pyyhkäisyelektronimikroskoopilla eli SEM:illä (eng. Scanning Tunneling Microscope). Näyte kerättiin valikoimalla aerosolista wieniläisellä DMA:lla hiukkaset, joiden karakteristinen liikkuvuus vastaa hiukkaskokoa 885.2 nm. Näytteeseen ei eritelty hiukkasia virtauksen keskeltä ja reunalta. Kuvausmenetelmän on-

gelmana on mikroskoopin korkea jännite, jonka suuri energia voi haihduttaa hiukkasia steariinihapon matalan höyrynpaineen vuoksi. Haihtumisen estämiseksi näytteet päällystettiin kultaamalla ennen kuvaamista.

SA-hiukkasten tiheys määritettiin kahdella tapaa. ELPI luokittelee hiukkasia aerodynaamisen koon mukaan, mihin vaikuttavat toistaiseksi tuntemattomat SA-hiukkasten tiheys ja muoto. Sekä virtauksen reunalla että keskellä kulkevilla SA-hiukkasilla määritettiin erikseen ELPI:n asteiden 1-8 katkaisukoot sintratuilla keräysalustoilla. Aerosolista valittiin wieniläisellä DMA:lla kapea jakauma mittaukseen kuvan 5.8 mukaisella laitteistolla. Kuvassa lyhenne MFC tarkoittaa massavirtasäädintä (eng. Mass Flow Controller). Asteiden katkaisukoot määritettiin tiheyden laskemiseksi poikkeuksellisesti liikkuvuuskokona, joka kullekin mittauspisteelle laskettiin DMA:n jännitteestä kaavalla (3.2). SA-hiukkasten tiheys voidaan määrittää ratkaisemalla ρ_p kaavasta (3.6)

$$\rho_p = \left(\frac{d_a}{d_p} \right)^2 \cdot \frac{C_c(d_a)}{C_c(d_p)} \cdot \rho_0, \quad (5.4)$$

kun d_a on nestemäisillä hiukkasilla määritetty asteen aerodynaaminen katkaisukoko sintratuilla alustoilla ja d_p SA-hiukkasilla määritetty liikkuvuuskokona ilmoitettu katkaisukoko. DOS:in katkaisukokoina käytetyt arvot on koottu liitteeseen A.1. Liukukorjauskertoimet laskettiin katkaisukokoa vastaavan asteen yläpaineessa kaavalla (3.4).

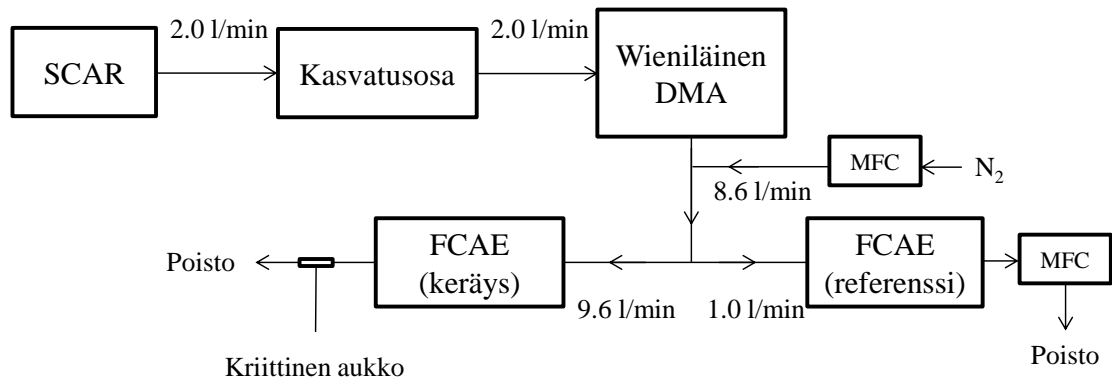


Kuva 5.8: ELPI:n katkaisukokojen mittauksessa käytetty laitteisto.

Mikrometrin kokoluokassa SA-hiukkasia voidaan kerätä kohtuullisessa ajassa pun-

nittava määrä, kun näytteeseen otetaan koko aerosolin hiukkaset. Katkaisukokojen avulla tehdyn tiheysmäärittelyn lisäksi hiukkasten tiheys määritettiin tässä kokoluokassa keräämällä hiukkasia Faradayn kupin sisällä olevalle suodattimelle, jolta hiukkasten massa voidaan punnita. Kupin virrasta saadaan laskettua suodattimelle kerääntyneiden hiukkasten lukumäärä. Massapunnituksella määritettiin myös DOS:in tiheys, jotta käytettävän menetelmän toimivuus pystyttiin varmistamaan.

Näytteitä kerättiin sekä DOS- että SA-hiukkasten tiheyden määrittämiseksi neljä kappaletta. Kaikissa keräyksissä DMA:n jännitettä vastaava liikkuvuuskoko oli 981.1 nm. Kunkin suodattimen massa punnittiin tarkasti ennen keräystä ja keräyksen jälkeen vaa'alla, jonka mittaustarkkuus on 0.01 mg. Ennen ja jälkeen keräystä punnittujen suodattimien massojen erotus vastaa suodattimelle kerättyjen hiukkasten massaa. Hiukkasten keräys suoritettiin kuvan 5.9 mukaisella laitteistolla. Keräykset suoritettiin siten, että nollavirtaa mitattiin minuutin ajan noin 20 – 30 minuutin välein. Mittauksessa keräyksessä käytettävän Faradayn kupin rinnalla sähkövirtaa mitattiin referenssinä toisella Faradayn kupilla. Tilavuusvirtaus pidettiin vakiona keräyskupin läpi kriittisellä aukolla ja referenssikupin läpi massavirtasäätimellä.



Kuva 5.9: Tiheysmäärittystä varten hiukkasten keräyksessä käytetty mittauslaitteisto.

Kerättyjen hiukkasten kokonaistilavuus määritettiin kertomalla DMA:n läpi menevän jakauman tilavuuspitoisuus kupin tilavuusvirtauksella ja keräysajalla

$$V_{\text{tot}} = C_v \cdot Q \cdot t, \quad (5.5)$$

jossa C_v saadaan integroimalla tilavuuspitoisuusjakauman

$$\frac{dC_v}{d\log(d_p)} = \frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 \cdot \frac{dN}{d\log(d_p)} \quad (5.6)$$

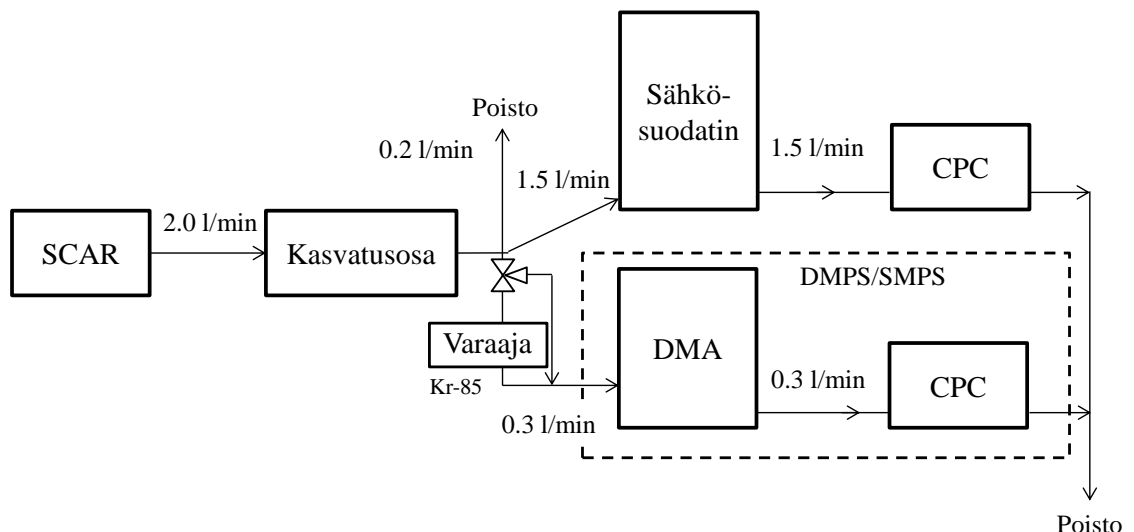
yli. Kerättyjen hiukkasten tilavuuspitoisuus määritettiin kullekin mittaukselle käytämällä aiemmin DOS:ille ja SA:lle mitattuja DMPS-jakaumia, joiden kokonaispi-

toisuus korjattiin vastaamaan Faradayn kupin virrasta laskettua kerättyjen hiukkasten kokonaispitoisuutta. Tilavuuspitoisuuden määrittäminen DMPS-jakaumasta ja DMPS-jakauman korjaaminen DMA:ssa käytetyillä virtauksilla on esitetty liitteessä A.2. Hiukkasmateriaalin tiheys saadaan lopulta jakamalla kerättyjen hiukkasten massa kerättyjen hiukkasten kokonaistilavuudella

$$\rho_p = \frac{m}{V_{\text{tot}}}. \quad (5.7)$$

5.3.3 Homogeeninen nukleatio

Koska SCAR:issa primääriaerosolin hiukkasilla on sähkövaraus, on kaikilla heterogeenisella nukleatiolla kasvaneilla hiukkasilla sama sähköinen varaus. Homogeenisen nukleation tuottamat hiukkaset muodostuvat kaasufaasista, joten nämä hiukkaset ovat sähkövaraukseltaan neutraaleja. Neutraalien hiukkasten osuutta aerosolissa voidaan helposti tutkia sähkösuodattimen ja CPC:n avulla kuvan 5.10 mukaisella laitteistolla.



Kuva 5.10: Mittauslaitteisto hiukkaskoon ja neutraalien hiukkasten osuuden rinnakkaiseen mittaamiseen.

Kun sähkösuodattimeen kytketään korkea jännite, varatut hiukkaset jäävät suodattimeen ja vain neutraalit hiukkaset pääsevät suodattimen läpi CPC:lle. Kun suodattimen jännite kytketään pois päältä, jännite purkautuu suodattimesta, ja CPC:lle pääsevät sekä varatut että neutraalit hiukkaset.

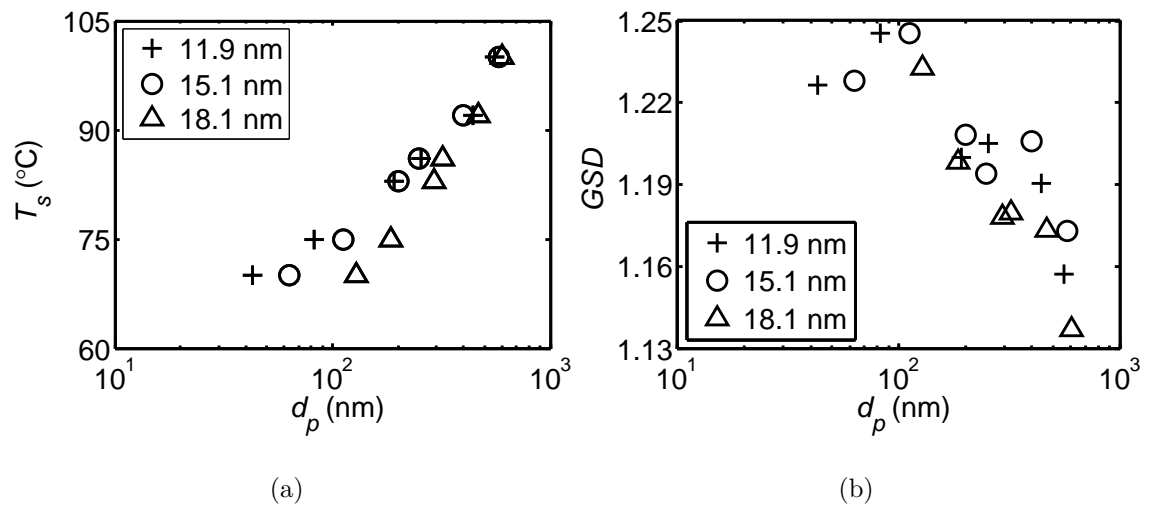
Hiukkaskoon kasvaessa saturaattorista vapautuu koko ajan enemmän höyryä primääriaerosolin sekaan, ja kondensaatioputkessa höyryn ylikylläisyystila kasvaa. Mittaamalla sähkösuodattimen ja CPC:n rinnalla hiukkasten kokoa voidaan tutkia, missä hiukkaskoossa homogeeninen nukleatio alkaa. Mittauksissa tutkittiin koko ae-

rosolia erittelemättä eri puolilla virtausta kasvavia hiukkasia. Jos aerosoli ajetaan varaajan läpi, saadaan jakaumassa näkyviin myös homogeenisen nukleaation tuottamat neutraalit hiukkaset. Neutraalien hiukkasten moodi voidaan erottaa varattujen hiukkasten jakaumasta mittaamalla peräkkäin samoilla lämpötila-asetuksilla hiukkasten jakauma varaajan kanssa ja ilman varaajaa.

5.4 Aerosolin ominaisuudet

5.4.1 Hiukkaskokojakauman kasvu ja muoto

Steariinihapolla onnistuttiin kasvattamaan hiukkaskokojakaumaa primäärikoosta kahden mikrometrin kokoluokkaan saakka. Liitteessä A.3 on ohje kiinteiden hiukkasten tuottamiseksi SCAR:illa. Kuvassa 5.11 (a) esitetään saturaattorin lämpötila ja kuvassa (b) geometrinen keskihajonta hiukkaskoon funktiona kolmella eri primäärikoolla. Kuten DOS:in tapauksessa, hiukkaset kasvavat lähes lineaarisesti saturaattorin lämpötilan noustessa, kun kokoa tarkastellaan logaritmisella asteikolla. Suurimmalla primäärikoolla kasvatetut hiukkaset ovat matalilla saturaattorin lämpötiloilla selvästi suurempia kuin pienemmillä primäärihiukkasilla kasvatetut. Kelvin-ilmion mukaisesti tällä primäärikoolla hiukkasten kasvu saadaan aktivoitua pienempiä primäärikokoja aikaisemmin.

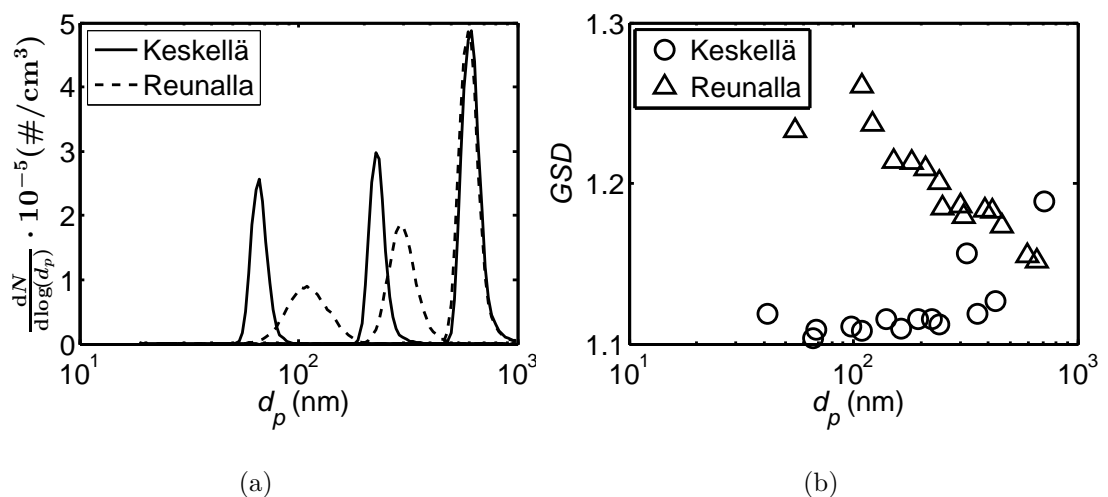


Kuva 5.11: (a) Saturaattorin lämpötila ja (b) jakauman leveys jakauman *GMD*:n funktiona eri kokoisilla primäärihiukkasilla.

Kuvan 5.11 (b) perusteella aerosolin kokojakauma on primäärikoosta riippumatta leveimmillään noin 100 nm:n kokoluokassa, jonka jälkeen jakauma kaventuu hiukkaskoon kasvaessa. Geometristen keskihajontojen viimeiset arvot ovat kaikilla primäärihiukkasilla todellista pienempiä, koska SMPS:ssä käytetty mittausalue ei ri-

tä mittaamaan suurimpia hiukkaskokoja. Primäärikokoa kasvattamalla ei pystytä merkittävästi kaventamaan jakaumia. Luultavasti jakaumien leveys pieniä hiukkasia tuottaessa ei siis johdu siitä, että höyryn saturaatiotila ei riitä aktivoimaan pienimpien hiukkasten kasvua.

Kuvaan 5.12 (a) on piirretty muutama mitattu jakauma ja kuvaan (b) jakaumien leveys koon funktiona, kun hiukkasten kasvua tutkittiin erikseen kondensaatioputken keskellä ja reunassa. Peräkkäin olevat jakaumat virtauksen keskeltä ja reunasta otetuissa näytteissä on mitattu samoilla kasvatusosan lämpötiloilla. Kuvan (a) jakaumista nähdään, että aluksi virtauksen keskellä muodostuvat hiukkaset ovat selvästi pienempiä kuin virtauksen reunalla muodostuvat. Hiukkaskoon kasvaessa virtauksen keskellä ja reunalla mitattujen jakaumien ero kaventuu, ja lopulta jakaumat ovat yhteneviä suurella hiukkaskoolla. Keskellä virtausta jakauma on koko hiukkaskokoalueella kapea, mutta virtauksen reunalla muodostuvien hiukkasten jakauma selvästi kapenee hiukkaskoon kasvaessa. Koska jakaumat ovat osittain päällekkäin koko mittausalueella, kasvaa aerosoli yhtenä moodina myös silloin, kun koko aerosolin kokojakauma mitataan. Keskeltä virtausta näyte otettiin kapealla pillillä, jolloin näytteeseen saatiin hyvin samanlaisissa kasvuolosuhteissa kasvaneet hiukkaset. Siten jakauma pysyy kapeana koko mittausalueella ($1.1 < GSD < 1.15$). Suurimmalla hiukkaskoolla mitattujen jakaumien leveys on parissa mittapisteessä yli 1.15. Tämä johtuu siitä, että ennen jakauman mittausta CPC ei ehtinyt nollaantua, minkä vuoksi jakaumaan on laskettu pieniä pitoisuuksia jakaumaan kuulumattomia hiukkasia.



Kuva 5.12: Virtauksen keskeltä ja reunalta otetun aerosolin (a) jakaumia ja (b) jakaumien leveydet GMD :n funktiona.

5.4.2 Hiukkasten muoto ja tiheys

Hiukkasten kuvaamisessa käytetyn mikroskoopin resoluutio oli huono, minkä vuoksi hiukkasten tarkkaa muotoa ei saatu tällä kuvausmenetelmällä selville. Eräs SEM:illä otetuista kuvista on esillä liitteessä A.4. Tämän kuvan perusteella hiukkasten muoto vaihtelee pitkulamaisesta pallomaiseen. Näytteeseen kerättyjen hiukkasten laskennallinen liikkuvuuskoko oli 885.2 nm, mutta otetuissa kuvissa hiukkasten koko on selvästi pienempi. Todennäköisesti hiukkaset ovat haihtuneet joko kultauksen yhteydessä tai elektronimikroskoopissa. Hiukkasten muoto pitäisi varmentaa jollakin normaaliolosuhteissa toimivalla menetelmällä. Esimerkiksi atomivoimamikroskoopilla eli AFM:llä (eng. Atomic Force Microscope) on mahdollista määrittää näytteeseen kerättyjen hiukkasten korkeus normaalissa huoneenlämpötilassa ja paineessa. Myös optisilla mikroskoopeilla hiukkasten muoto voisi olla mahdollista todentaa. Optisten kuvausmenetelmien haittapuolena on kuitenkin se, että ainoastaan suuria hiukkasia voidaan kuvata riittävän hyvällä resoluutiolla, jolloin pienten hiukkasten muoto tulisi vielä todentaa jotakin muuta menetelmää käyttäen.

Neljän massapunnituksen perusteella määritetyt tiheydet DOS:ille ja SA:lle on koottu taulukkoon 5.3. Taulukossa massa tarkoittaa suodattimelle kerättyjen hiukkasten massaa.

Taulukko 5.3: Tiheysmäärittystä varten suodattimelle kerättyjen DOS- ja SA-hiukkasten massa ja kokeellisesti määritetyt tiheydet, kun kerättävien hiukkasten liikkuvuuskoko oli 981.1 nm.

| Mittaus (nro) | m_{DOS} (mg) | ρ_{DOS} (kg/m ³) | m_{SA} (mg) | ρ_{SA} (kg/m ³) |
|------------------|--------------------------|---|-------------------------|--|
| 1 | 4.69 | 903.45 | 2.58 | 967.70 |
| 2 | 5.03 | 899.82 | 3.89 | 958.92 |
| 3 | 3.93 | 889.11 | 3.82 | 952.09 |
| 4 | 4.67 | 845.30 | 3.33 | 930.22 |
| keskiarvo | 4.58 | 884.42 | 3.405 | 952.24 |
| Stdev | | 26.781 | | 16.956 |
| Kirjallisuusarvo | | 912 | | 940 |

Tiheysmäärittäksen maksimiepävarmuutta $U(\rho)$ arvioitiin peräkkäisten mittauksen välisen hajonnan $U_A(\rho)$ ja vaa'an lukematarkkuudesta aiheutuvan epävarmuuden $U_B(\rho)$ avulla kaavalla

$$U(\rho) = \sqrt{U_A(\rho)^2 + U_B(\rho)^2}. \quad (5.8)$$

Näytteitä kerättiin kummankin aineen tiheyden määrittämiseksi neljä kappaletta, joten peräkkäisten mittauksen välinen hajonta vastaa tiheyksien keskihajontaa

$$U_A(\rho) = 2 \cdot \frac{\text{Stdev}}{\sqrt{\text{mittausten lkm}}} = \text{Stdev}. \quad (5.9)$$

Vaa'an lukemataarkkuuden ollessa 0.01 mg saadaan lukemataarkkuudesta aiheutuvaksi epävarmuudeksi

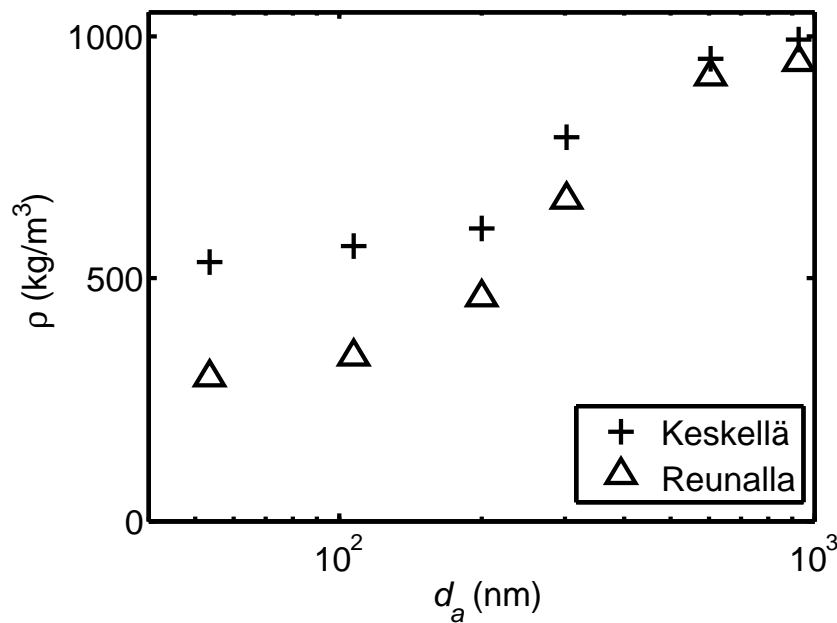
$$U_B(\rho) = 2 \cdot \rho_{ka} \cdot \frac{0.01 \text{ mg}}{m_{ka}}. \quad (5.10)$$

DOS-hiukkasten tiheydeksi saatiin massapunnitusten perusteella $884 \pm 27 \text{ kg/m}^3$ ja SA-hiukkasten tiheydeksi $952 \pm 17 \text{ kg/m}^3$. Kummatkin kokeellisesti määritetyt tiheydet ovat lähellä aineiden bulkkitiheyksien kirjallisuusarvoja.

DOS:in keräyksissä käytettiin Faradayn kuppia, jolta mitattiin virta koko kupin sisältä. Ennen SA-näytteiden keräämistä kuppia muokattiin siten, että vain suodattimelle tuleva virta mitataan. Kun kuppia muokattiin, referenssikupin virta oli selvästi suurempi kuin keräyksessä käytetyn Faradayn kupin. Tämä osoittaa, että DOS:in keräyksessä osa hiukkasista on jäänyt kupin seinille, ja siten mitatusta virrasta laskettu tilavuuspitoisuus on suurempi kuin todellinen suodattimelle kerääntyneiden hiukkasten tilavuuspitoisuus. DOS:in tiheys on tämän takia kirjallisuusarvoa pienempi.

Mittausten välinen hajonta on pieni, mikä osoittaa, että menetelmä toimii hyvin tiheysmäärittäisiin. Kokeellisesti määritetyn SA-hiukkasten tiheyden nojalla hiukkasten tiheys on mikrometrin kokoluokassa sama kuin steariinihapon bulkkitiheys. Koska Faradayn kupilta hiukkasten kokonaispitoisuus lasketaan hiukkasen keskimääräisen sähkövarauksen perusteella, osoittaa tämä mittaus myös sen, että hiukkasten keskimääräinen varaus todella on yhden alkeisvarauksen suuruinen.

Kuvassa 5.13 on ELPI:n katkaisukokojen avulla määritetyt SA-hiukkasten tiheydet virtauksen keskellä ja reunassa aerodynaamisen koon funktiona. Tiheys määritettiin olettaen, että katkaisukoot ovat samat kiinteillä ja nestemäisillä hiukkasilla. Tämä oletus edellyttää myös sitä, että hiukkaset eivät pomppaa sintratulta alustalta. Kuvan perusteella hiukkasten tiheys kasvaa hiukkaskoon kasvaessa, ja noin 500 nanometrin hiukkaskoosta lähtien kaikkien hiukkasten tiheys vastaa steariinihapon bulkkitiheyttä. Kuvasta nähdään myös, että reunalla kasvavien hiukkasten tiheys on selvästi matalampi kuin virtauksen keskellä kasvavien hiukkasten. Bulkkitiheyttä suuremmat tiheysarvot johtuvat siitä, että katkaisukoot on määritetty kahden pisteen avulla sovittamalla suora pisteiden väliin. Tiheysmäärittäminen tarkkuutta voitaisiin lisätä mittaamalla pisteitä tiheämmin, jolloin keräystehokkuuskäyrästä saataisiin tarkasti katkaisukoko määritettyä.



Kuva 5.13: Katkaisukokojen perusteella lasketut tiheydet virtauksen keskellä ja reunalla kulkeville SA-hiukkasille.

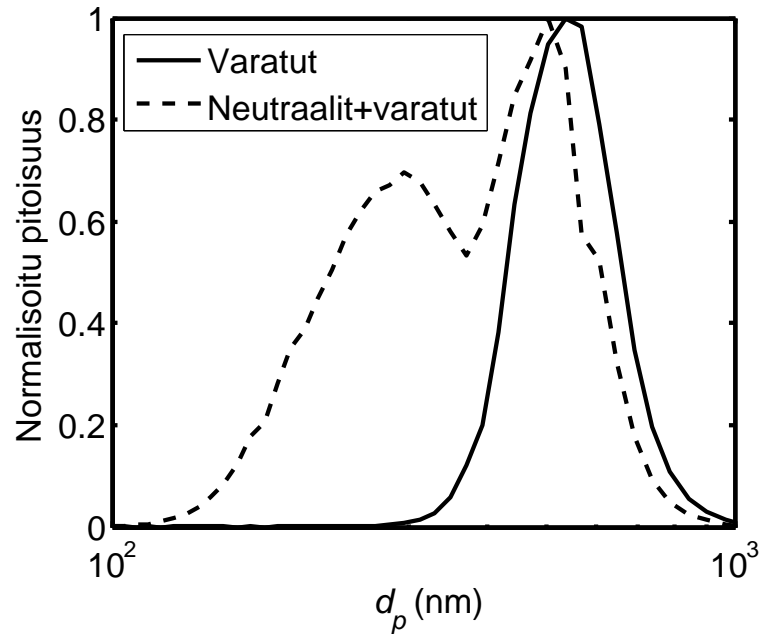
Liitteen A.5 kuvasta nähdään, että SA-hiukkasilla määritetyt keräystehokkuuskäyrät eivät kuitenkaan sintratuilla alustoilla nouse 100 %:n keräystehokkuuteen asti. Keräystehokkuuden putoamisen nojalla on perusteltua olettaa, että kiinteät hiukkaset voivat pomppata myös sintratuilta alustoilta. Hiukkasten pomppaaminen vaikuttaisi määritettyihin katkaisukokoihin siten, että katkaisukokojen avulla määritetyt tiheydet olisivat todellista tiheyttä pienempiä. Hiukkasten mahdollisen pomppaamisen vuoksi pienten hiukkasten tiheys tulisi määrittää jollakin muulla menetelmällä. Esimerkiksi aerosolihiukkasia massan perusteella luokittelevalla APM:llä (eng. Aerosol Particle Mass Analyser, Ehara *et al.*, 1996) voitaisiin määrittää hiukkasten tiheys törmäyttämättä hiukkasia kiinteälle alustalle.

Mittausten yhteydessä havaittiin myös, että hiukkasten aerodynaaminen koko muuttuu, jos laimennoskaasuna käytetään typen sijasta suodatettua paineilmaa. Tämä viittaa siihen, että hiukkaset hapettuvat reagoidessaan ilman kanssa. Näin ollen aerosolin laimennukseen tulee jatkossa käyttää aina typpeä.

5.4.3 Homogeeninen nukleatio

Mittauksissa havaittiin, että neutraalien hiukkasten osuus alkaa kasvaa aina samassa kokoluokassa. Hiukkaset kasvatettiin siten, että esilämmitin oli aina viisi astetta korkeammassa lämpötilassa kuin saturaattori. Kuvaan 5.14 on piirretty kaksi samoilla kasvatusosan lämpötila-asetuksilla mitattua jakaumaa. Yhtenäisellä viivalla

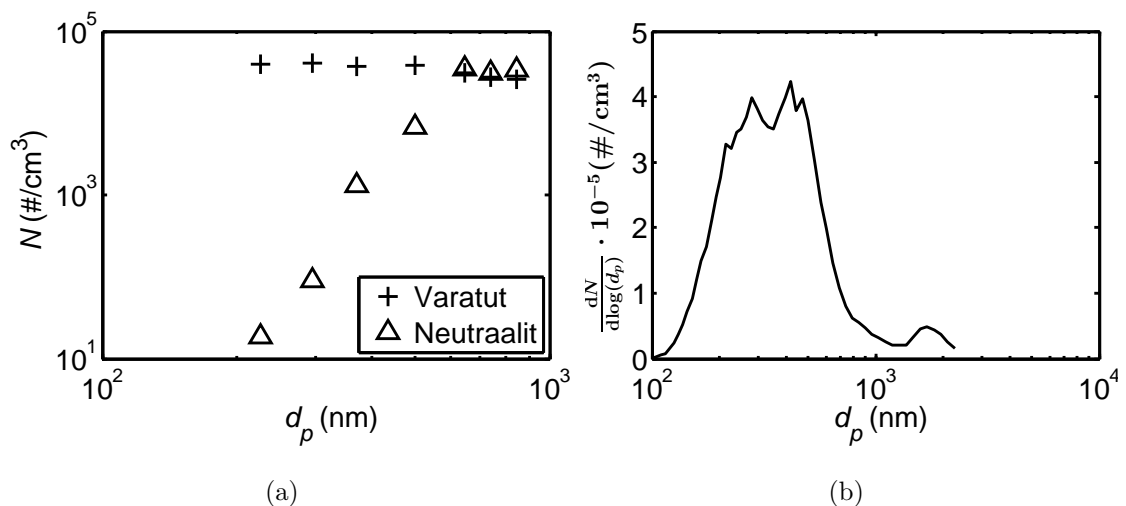
piirretty jakauma on mitattu siten, että varaaja ohitettiin ennen DMA:ta. Katkovii-voitetussa jakaumassa näkyvät sekä heterogeenisen että homogeenisen nukleaation muodostamat hiukkaset, koska aerosoli kuljetettiin varaajan läpi ennen DMA:ta. Noin 200 - 300 nanometrin kohdalla oleva moodi häviää jakaumasta, kun aerosolia ei varata. Nämä hiukkaset ovat siten neutraaleja.



Kuva 5.14: Aerosolin kokojakauma ilman neutraaleja ja neutraalien hiukkasten kanssa.

Kuvassa 5.15 (a) esitetään aerosolin lukumääräpitoisuus hiukkaskoottain. Kuvassa tarkastellaan erikseen heterogeenisella ja homogeenisella nukleaatiolla muodostuvien hiukkasten pitoisuutta. Varattujen hiukkasten pitoisuus on laskettu vähentämällä kaikkien hiukkasten lukumäärästä neutraalit hiukkaset. Kuvan perusteella aerosolissa heterogeenisen nukleaation tuottamien hiukkasten pitoisuus pysyy vakaana hiukkaskoosta riippumatta. Näin ollen homogeeninen nukleaatio ei vaikuta varattujen hiukkasten lukumäärään aerosolissa. Siten steariinihapolla voidaan tuottaa suuriakin hiukkaskokoja, vaikka neutraalien hiukkasten osuus aerosolissa on suuri. Kuvan (b) jakauma on saavutettu saturaattorin lämpötilalla on $T_s = 133$ °C, jota on vielä varaa nostaa steariinihapon leimahdus- ja kiehumispisteennojalla. Kuvassa oikeanpuoleinen moodi sisältää varatun suolaytimen.

Kuvan 5.15 (a) perusteella neutraalien hiukkasten osuus aerosolissa alkaa nousta noin 400 nm:n hiukkaskoossa. Mitattujen kokojakaumien perusteella neutraalit hiukkaset eivät kasva yhtä voimakkaasti saturaattorin lämpötilan funktiona kuin varatun suolaytimen sisältävät hiukkaset. Tämä viittaa siihen, että hiukkasten muodostumisnopeus on homogeenisen nukleaation alussa suurempi kuin kondensaatiokas-



Kuva 5.15: (a) Varattujen ja neutraalien hiukkasten pitoisuus aerosolissa. (b) Aerosolin kokojakauma, kun kerran varattujen hiukkasten koko on noin 1.7 μm .

vun nopeus. Noin 700 nm:n hiukkaskoosta alkaen neutraalien hiukkasten lukumäärä on yhtä suuri kuin varattujen hiukkasten, ja neutraalien hiukkasten lukumäärä ei enää kasva hiukkaskoon kasvaessa. Luultavasti tällöin neutraalit hiukkasetkin alkavat kasvaa kondensaatiolla, minkä vuoksi kuvan (b) jakaumassa neutraalien hiukkasten moodi on selvästi leveämpi kuin kuvassa 5.14. Heterogeenisella nukleaatiolla kasvavan jakauman pitoisuus on kuvassa (b) selkeästi pienempi kuin pitoisuuden pitäisi kuvan (a) perusteella olla. Tämä johtuu luultavasti siitä, että aerosoli johdettiin DMPS-mittausta varten neutraloijan läpi, jolloin osa varatun suolaytimen sisältävistä hiukkasista saa useamman alkeisvarauksen ja osa neutraloituu. Koska DMPS-ohjelmassa ei käytetä monivarauskorjausta, tulkitaan osa heterogeenisella nukleaatiolla kasvavista hiukkasista neutraaleiksi hiukkasiksi.

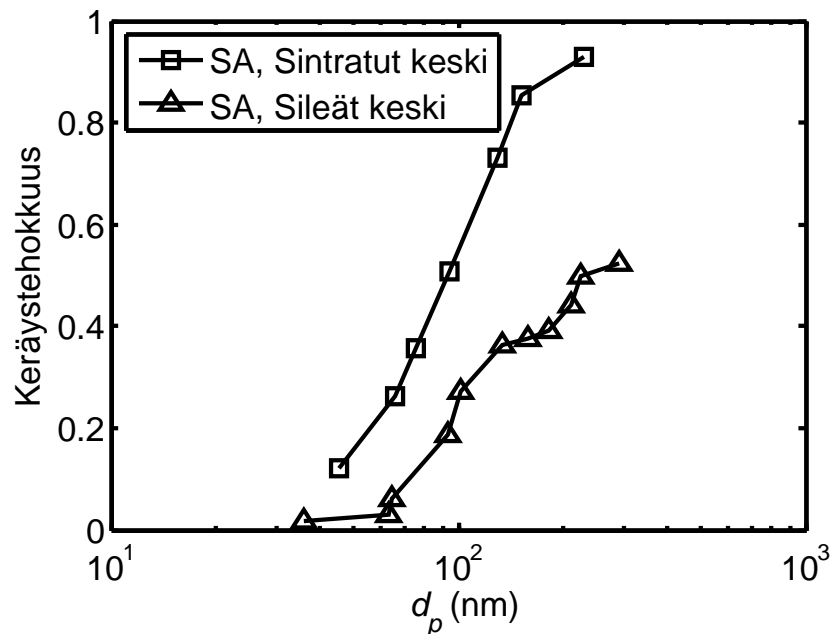
Kasvatusosan parametreista esilämmittimen lämpötilalla on suurin vaikutus neutraalien hiukkasten osuuteen aerosolissa. Jos aerosoli tuodaan kylmänä saturaattoriin, höyryn ylikylläisyystila saturaattorissa kasvaa, kun kylmä virtaus sekoittuu kuuman höyryn kanssa. Lopputuloksena aerosoliin muodostuu neutraaleja hiukkasia. Pitämällä esilämmitintä vähintään viisi astetta korkeammassa lämpötilassa kuin saturaattoria voidaan homogeeninen nukleaatio estää saturaattorissa. Kondensaatioputkessa höyryn homogeenista nukleaatiota voitaisiin ehkäistä esimerkiksi lisäämällä kondensaatioputken reunalle suojavirtaus.

6. TESTIMITTAUKSIA

Aerosolihiukkasten olomuodon vaikutusta hiukkasten käyttäytymiseen impaktorissa tutkittiin suorittamalla ELPI:lle testikalibrointi. Mittaus suoritettiin käyttämällä virtauksen keskellä kasvavia SA-hiukkasia, joiden tiheys on suurempi kuin virtauksen reunalla kasvavien hiukkasten. Testikalibrointi tehtiin sekä sintratuilla että rasvatuilla sileillä alustoilla kuvan 5.8 mukaisella laitteistolla impaktorille numero 217. Keräystehokkuus E_k impaktoriasteelle k lasketaan kaavalla

$$E_k = \frac{I_k}{\sum_{i=0}^k I_i}, \quad (6.1)$$

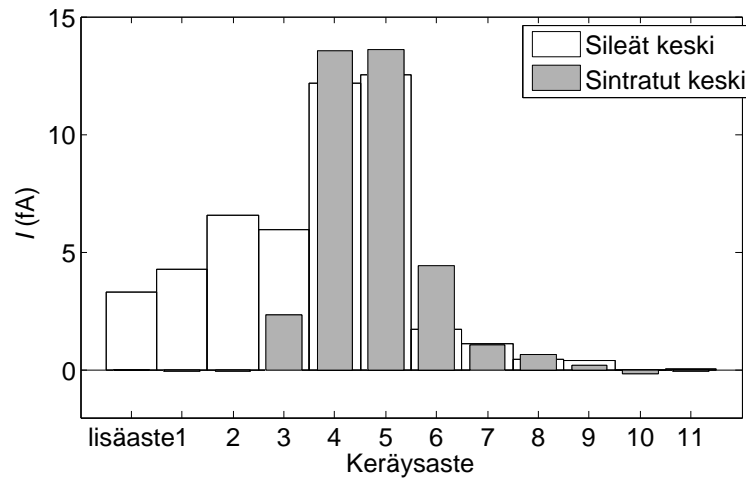
jossa I_k on asteen k mitattu virta ja I_0 suodatinasteella mitattu virta. Kaikissa ELPI:n mittauksissa jakauma otettiin DMA:n läpi. Kuvassa 6.1 esitetään kolmannen asteen keräystehokkuuskäyrä molemmilla keräysalustoilla. Hiukkasten koko vastaa DMA:n jännitteestä laskettua liikkuvuuskokoa.



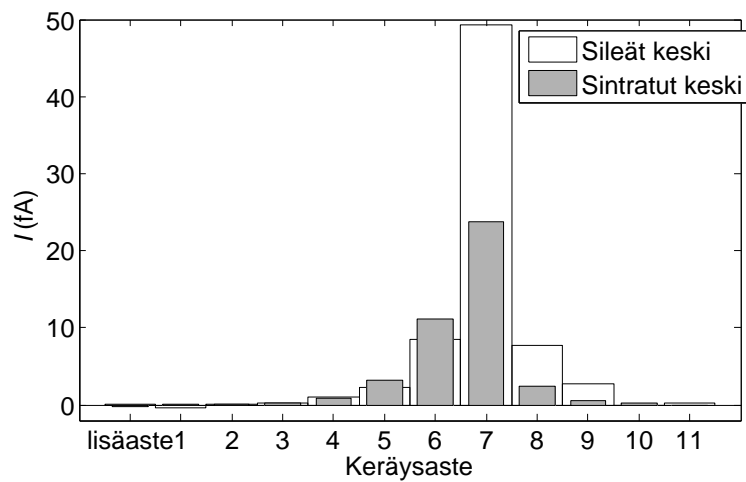
Kuva 6.1: Kolmannen asteen keräystehokkuuskäyrät sintratuilla ja sileillä alustoilla, kun näyte otetaan virtauksen keskeltä.

Kuvasta nähdään, että eri keräysalustoja käytettäessä keräystehokkuuskäyrät poikkeavat toisistaan selvästi. Sileiltä alustoilta hiukkaset pomppaavat herkästi, sillä sileiden alustojen keräystehokkuuskäyrä erkanelee sintratuilla mitatusta käyrästä heti ensimmäisissä mittauspisteissä.

Hiukkasten pomppaaminen nähdään myös ELPI:llä mitatuista virtajakaumista. Kuvan 6.2 (a) virtajakauma edustaa tyypillistä pienelle hiukkaskoolle mitattua virtajakaumaa ja kuvan (b) tyypillistä suurelle hiukkaskoolle mitattua virtajakaumaa, kun näyte otetaan virtauksen keskeltä. Kuvan (a) hiukkasten liikkuvuuskoko sileillä alustoilla oli 158.7 nm ja sintratuilla alustoilla 152.6 nm. Kuvassa (b) liikkuvuuskoko



(a)



(b)

Kuva 6.2: Tyypillinen (a) pienen hiukkaskoon ja (b) suuren hiukkaskoon virtajakauma sileillä ja sintratuilla keräysalustoilla, kun näyte otetaan virtauksen keskeltä.

oli sileillä alustoilla 391.5 nm ja sintratuilla 379.8 nm. Sileillä alustoilla pienet hiuk-

kaset pomppaavat pois alustalta, mikä Virtanen *et al.* (2010) mukaan tuottaa kuvan (a) tyyppisen virtajakauman, jossa jakauma on leveä alimmilla asteilla, mutta sintratuilla alustoilla virta jakautuu siististi vain muutamalle keräysasteelle. Kuvien perusteella ei kuitenkaan voida ottaa kantaa siihen, pomppaavatko hiukkaset myös sintratuilta alustoilta. Testimittauksen nojalla kiinteiden hiukkasten käyttäytymistä impaktorissa tulisi tulevaisuudessa tutkia tarkemmin. SA-hiukkasilla pomppaamisilmiötä voitaisiin tutkia käyttämällä yhtä materiaalia laajalla hiukkaskokoalueella.

7. PÄÄTELMÄT

Työssä onnistuttiin tuottamaan SCAR:illa kiinteitä aerosolihiukkasia laajalla hiukkaskokoalueella kymmenestä nanometristä kahteen mikrometriin saakka. Tuotettavien aerosolihiukkasten ominaisuuksien määrittämisen myötä aerosolia voidaan käyttää eri suureita ja mittaustekniikkaa hyödyntävien mittalaitteiden kalibrointiin.

Lukumääräpitoisuusvasteen kalibroinnissa oleellista on tuntea aerosolihiukkasten keskimääräinen sähkövaraus, kun aerosolin absoluuttisen lukumääräpitoisuuden määrittäminen perustuu hiukkasten kantamaan varaukseen. Noin 400 nanometrin kokoluokkaan saakka kaikilla aerosolihiukkasilla on sähkövaraus. Tätä suurempia hiukkaskokoja tuotettaessa aerosoliin alkaa muodostua neutraaleja hiukkasia homogeenisen nukleaation myötä. Neutraalien hiukkasten osuus kasvaa aerosolissa nopeasti sen jälkeen, kun homogeeninen nukleaatio alkaa. Neutraalit hiukkaset voidaan kuitenkin helposti poistaa aerosolista kokonaan esimerkiksi sähköisen liikkuvuuden perusteella. Aerosolihiukkasten keskimääräinen sähkövaraus on ilman neutraaleja hiukkasia yhden alkeisvarauksen suuruinen, mikä mahdollistaa lukumääräpitoisuuden tarkan määrittämisen SCAR:in menetelmällä. Neutraalien hiukkasten muodostuminen ei vaikuta heterogeenisellä nukleaatiolla muodostuvien hiukkasten kasvuun. Siten homogeenisesta nukleaatiosta huolimatta kiinteitä aerosolihiukkasia voidaan kasvattaa suuriin hiukkaskokoihin saakka.

Kiinteitä aerosolihiukkasia sisältävää aerosolia pystytään tuottamaan samalla pitoisuusalueella kuin nestemäisiä aerosolihiukkasia generoitaessa. Jos aerosolia laimennetaan, tulee laimennoskaasuna käyttää typpeä, sillä SA-hiukkaset hapettuvat reagoidessaan ilman kanssa. Jos aerosolilla kalibroidaan laitteita, joissa hiukkaskoon määrittäminen perustuu hiukkasen aerodynaamisiin ominaisuuksiin, on hiukkasten tiheys tunnettava. Tällaisia laitteita ovat esimerkiksi ELPI ja erilaiset impaktorit. ELPI:n katkaisukokojen avulla määritettyjen tiheyksien perusteella kiinteiden hiukkasten tiheys riippuu hiukkaskoosta 500 nanometrin kokoluokkaan saakka. Tätä kokoa suurempien hiukkasten tiheys vastaa steariinihapon bulkkitiheyttä. Kiinteät hiukkaset voivat kuitenkin pompata pois impaktorin keräysalustalta, minkä vuoksi tiheys tulisi määrittää jostain toista menetelmää käyttämällä. Tiheyden määrittämiseen voitaisiin käyttää esimerkiksi APM:ää, jossa hiukkaset luokitellaan massan perusteella. Kun myös pienten SA-hiukkasten tiheys saadaan varmistettua, tarjoavat hiukkaset ka-

libroinnin lisäksi mahdollisuuden kiinteiden hiukkasten ominaisuuksien tutkimiseen ja aerodynaamista kokoa mittaavien laitteiden kalibrointiin laajalla hiukkaskokoalueella. Työssä tehtyjen testimittausten perusteella hiukkasten pomppaaminen riippuu hiukkaskoosta ja asteesta, jolle hiukkasten pitäisi kerääntyä. Taulukkoon 7.1 on koottu SCAR:in nykyinen toiminta-alue.

Taulukko 7.1: SCAR:in nykyinen toiminta-alue.

| | DOS | NaCl | SA |
|--|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Olomuoto | nestemäinen | kiinteä | kiinteä |
| $Q_{\text{näyte}}$ (l/min) | 0 - 20 | 0 - 20 | 0 - 20 |
| d_p (μm) | 0.01 - 0.5 | 0.01 - 0.03 | 0.01 - 0.4 |
| | 0.5 - 2 ⁽¹⁾ | | 0.4 - 2 ⁽¹⁾ |
| N_{max} ($\#/\text{cm}^3$) | $\sim 6 \cdot 10^4$ ⁽²⁾ | $\sim 6 \cdot 10^4$ ⁽²⁾ | $\sim 6 \cdot 10^4$ ⁽²⁾ |
| GSD | 1.03 - 1.30 | 1.03 | 1.03 - 1.30 |
| ρ_p (g/cm^3) | 0.91 ⁽³⁾ | | 0.94 ⁽⁴⁾ |

⁽¹⁾ ylimääräisen DMA:n läpi

⁽²⁾ virtaukseen $Q = 2$ l/min saakka

⁽³⁾ $d_p \geq 30$ nm

⁽⁴⁾ $d_p \geq 500$ nm

Seuraavana toimenpiteenä laitteistoa tulisi kehittää siten, että kaikkien tuotettavien hiukkasten tiheys vastaisi steariinihapon bulkkitiheyttä. Esimerkiksi lisäämällä kondensaatioputken reunalle suojailmavirtaus hiukkaset voitaisiin pakottaa kulkemaan virtauksen keskiosassa, jossa hiukkasten tiheys on koko tuotettavalla hiukkaskokoalueella suurempi kuin virtauksen reunalla kulkevien hiukkasten. Suojavirtauksen lisääminen kondensaatioputkeen saattaisi vähentää myös homogeenisen nukleaation tuottamien neutraalien hiukkasten määrää aerosolissa.

LÄHTEET

- AGARWAL, J. K. JA SEM, G. J. (1980). Continuous Flow, Single-particle Counting Condensation Nucleus Counter. *Journal of Aerosol Science*, (11), 343–357.
- AITKEN, J. (1888). On the Number of Dust Particles in the Atmosphere. *Nature*, (37), 428–430.
- ALLEN, M. D. JA RAABE, O. G. (1982). Re-Evaluation of Millikan’s Oil Drop Data for the Motion of Small Particles in Air. *Journal of Aerosol Science*, (6), 537–547.
- ALLEN, M. D. JA RAABE, O. G. (1985). Slip Correction Measurements of Spherical Solid Aerosol Particles in an Improved Millikan Apparatus. *Aerosol Science and Technology*, (4), 269–286.
- BARTHAZY, E., STETZER, O., DERUNGS, C., WAHLEN, S. JA LOHMANN, U. (2007). Characterization of a Propane Soot Generator. Teoksessa *Nucleation and Atmospheric Aerosols, 17th International Conference, Galway Ireland*, ss. 834–839.
- BERGLUND, R. N. JA LIU, B. Y. H. (1973). Generation of Monodisperse Aerosol Standards. *Environmental Science and Technology*, (7), 147–153.
- BIPM (2013). Bureau International des Poids et Mesures. Internet-sivu. Saatavissa: <http://www.bipm.org/en/convention/bipm>. Viitattu 18.10.2013.
- CHEN, B. T., FLETCHER, R. A. JA CHENG, Y.-S. (2011). Calibration of Aerosol Instruments. Teoksessa *Aerosol Measurements*, ss. 449–478. John Wiley Sons.
- CHEN, D.-R., PUI, D. Y. H. JA KAUFMAN, S. L. (1995). Electrospraying of Conducting Liquids for Monodisperse Aerosol Generation in the 4 nm to 1.8 μm Diameter Range. *Journal of Aerosol Science*, (26), 963–977.
- CHENG, Y.-S. JA YEH, H.-C. (1979). Particle Bounce in Cascade Impactors. *Environmental Science and Technology*, (13), 1392–1396.
- CROWE, C. T., SCHWARZKOPF, J. D., SOMMERFELD, M. JA TSUJI, Y. (2011). *Multiphase Flows with Droplets and Particles*. CRC Press, 2nd painos.
- DAHNEKE, B. (1971). The Capture of Aerosol Particles by Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, (37), 342–353.

- DE LA MORA, J. F., NAVASCUES, J., FERNANDEZ, F. JA ROSELL-LLOMPART, J. (1990). Generation of Submicron Monodisperse Aerosols in Electrosprays. *Journal of Aerosol Science*, (21), 673–674.
- DOCKERY, D. W. JA POPE, C. A. (1994). Accute Respiratory Effects of Particulate Air Pollution. *Annual Review of Public Health*, (15), 107–132.
- EC (2007). European Commission (2007). Implementing and Amending Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007 on Type-Approval of Motor Vehicles with Respect to Emissions from Light Passenger and Commercial Vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on Access to Vehicle Repair and Maintenance Information (Draft).
- EC (2008). European Commission (2008). Commission Regulation (EC) No 692/2008 of 18 July 2008 Implementing and Amending Regulation (EC) No 715/2007 the European Parliament and of the Council on Type-Approval of Motor Vehicles with Respect to Emissions from Light Passenger and Commercial Vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on Access to Vehicle Repair and Maintenance Information. Official Journal of the European Union L 199/1.
- ECHA (2014). European Chemicals Agency. Saatavissa: <http://echa.europa.eu/fi/home>. Viitattu 17.2.2014.
- EHARA, K., HAGWOOD, C. JA COAKLEY, K. J. (1996). Novel Method to Classify Aerosol Particles According to their Mass-to-Charge Ratio - Aerosol Particle Mass Analyser. *Journal of Aerosol Science*, (27), 217–234.
- EHARA, K. JA SAKURAI, H. (2010). Metrology of Airborne and Liquid-borne Nanoparticles: Current Stauts and Future Needs. *Metrologia*, (47), 83–90.
- FALLEIRO, R. M. M., SILVA, L. Y. A., MEIRELLES, A. J. A. JA KRÄHENBÜHL, M. A. (2012). Vapor Pressure Data for Fatty Acids Obtained Using an Adaptation of the DSC Technique. *Thermochimica Acta*, (547), 6–12.
- FELDMAN, D., SHAPIRO, M. M., BANU, D. JA FUKS, C. J. (1989). Fatty Acids and Their Mixtures as Phase-Change Materials for Thermal Energy Storage. *Solar Energy Materials*, (18), 201–216.
- FUCHS, N. A. (1963). On the Stationary Charge Distribution on Aerosol Particles in a Bipolar ionic atmosphere. *Pure and Applied Geophysics*, (56), 185–193.
- HAYATI, I., BAILEY, A. JA TADROS, T. F. (1987a). Investigations into the Mechanism of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids, I. *Journal of Colloid and Interface Science*, (117), 205–221.

- HAYATI, I., BAILEY, A. JA TADROS, T. F. (1987b). Investigations into the Mechanism of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids, II. *Journal of Colloid and Interface Science*, (117), 205–221.
- HÖGSTRÖM, R., YLI-OJANPERÄ, J., ROSTEDT, A., IISAKKA, I., MÄKELÄ, J. M., HEINONEN, M. JA KESKINEN, J. (2011). Validating the Single Charged Aerosol Reference (SCAR) as a Traceable Particle Number Concentration Standard for 10 nm to 500 nm Aerosol Particles. *Metrologia*, (48), 426–436.
- HINDS, W. C. (1999). *Aerosol Technology Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley & Sons, 2nd painos.
- IBALD-MULLI, A., WICHMANN, H.-R., KREYLING, W. JA PETERS, A. (2004). Epidemiological Evidence on Health Effects of Ultrafine Particles. *Journal of Aerosol Medicine*, (15).
- IIDA, K., SAKURAI, H., SAITO, K. JA EHARA, K. (2010). An Inkjet Aerosol Generator for Calibrating Particle Counters. Teoksessa *Abstract Book of International Aerosol Conference 2010 Helsinki*.
- ISO14644-1 (1999). Clean Rooms and Associated Controlled Environments - Part 1: Classification of Air Cleanliness.
- JASPER, J. J. (1972). The Surface Tension of Pure Liquid Compounds. *Journal of Physical Chemistry*, (1), 841–1009.
- JCGM (2008). Joint Committee for Guides in Metrology: International Vocabulary of Metrology - Basic and General Concepts and Associated terms (VIM). Saata-vissa: http://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_200_2008.pdf.
- JÄRVINEN, A., AITOMAA, M., ROSTEDT, A., KESKINEN, J. JA YLI-OJANPERÄ, J. (2013). Calibration of the New Electrical Low Pressure Impactor (ELPI+). *Journal of Aerosol Science*.
- KARAIPEKLI, A., SARI, A. JA KAYGUSUZ, K. (2007). Thermal Conductivity Improvement of Stearic Acid Using Expanded Graphite and Carbon Fiber for Energy Storage Applications. *Renewable Energy*, (32), 2201–2210.
- KEADY, P. B., QUANT, F. R. JA SEM, G. J. (1983). Differential Mobility Particle Sizer: A New Instrument for High-Resolution Aerosol Size Distribution Measurement Below 1 μ m. *TSI Quarterly*, (9), 3–11.
- KELLY, W. JA MCMURRY, P. (1992). Measurement of Particle Density by Inertial Classification of Differential Mobility Analyzer-Generated Monodisperse Aerosols. *Aerosol Science*, (17), 199–212.

- KESKINEN, J., PIETARINEN, K. JA LEHTIMÄKI, M. (1992). Electrical Low Pressure Impactor. *Journal of Aerosol Science*, (23), 353–360.
- KITTELSON, D. B. (1998). Engines and Nanoparticles: A Review. *Journal of Aerosol Science*, (29), 575–588.
- KNUTSON, E. O. JA WHITBY, K. T. (1975). Aerosol Classification by Electric Mobility: Apparatus, Theory and Applications. *Journal of Aerosol Science*, (6), 443–451.
- KOCH, W., POHLMANN, G. JA SCHWARZ, K. (2008). A Reference Number Concentration Generator for Ultrafine Aerosols Based on Brownian Coagulation. *Journal of Aerosol Science*, (39), 150–155.
- KOUSAKA, Y., NIIDA, T., OKUYAMA, K. JA TANAKA, H. (1982). Development of a Mixing Type Condensation Nucleus Counter. *Journal of Aerosol Science*, (13), 231–240.
- KULMALA, M., RIIPINEN, I., SIPILÄ, M., MANNINEN, H., PETÄJÄ, T., JUNNINEN, H., MASO, M. D., MORDAS, G., MIRME, A., VANA, M., HIRSIKKO, A., LAAKSO, L., HARRISON, R. M., HANSON, I., LEUNG, C., PALMER, R., LEHTINEN, K. E. J. JA KERMINEN, V.-M. (2007). Towards Direct Measurement of Atmospheric Nucleation. *Science*, (318), 89–92.
- LIDE, D. R. (2008). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 88th painos.
- LIU, B. Y. H. JA PUI, D. Y. H. (1974). Equilibrium Bipolar Charge Distribution of Aerosols. *Journal of Colloid and Interface Science*, (49), 305–312.
- MARJAMÄKI, M. JA KESKINEN, J. (2004). Effect of Impaction Plate Roughness and Porosity on Collection Efficiency. *Journal of Aerosol Science*, (35), 301–308.
- McMURRY, P. H. (2000). A Review of Atmospheric Aerosol Measurements. *Atmospheric Environment*, (34), 1959–1999.
- MIKES (2013). Mittatekniikan keskus. Internet-sivu. Saatavissa: <http://www.mikes.fi/>. Viitattu 17.10.2013.
- MIKHAILOV, E., VLASENKO, S., MARTIN, S. T., KOOP, T. JA PÖSCHL, U. (2009). Amorphous and Crystalline Aerosol Particles Interacting with Water Vapor: Conceptual Framework and Experimental Evidence for Restructuring, Phase Transitions and Kinetic Limitations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, (9), 9491–9522.

- NLM (2013). U. S. National Library of Medicine, Toxicology Data Network. Internet-sivu. Saatavissa: <http://toxnet.nlm.nih.gov/index.html>. Viitattu 4.10.2013.
- PERRY, R. H. JA GREEN, D. W. (1997). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill Companies.
- POPE, C. A. JA DOCKERY, D. W. (2006). Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *Journal of the Air Waste Management Association*, (56), 709–742.
- POPE, C. A., DOCKERY, D. W. JA SCHWARTZ, J. (1995). Review of Epidemiological Evidence of Health Effects of Particulate Air Pollution. *Inhalation Toxicology*, (7), 1–18.
- POPE, C. A., DOCKERY, D. W., SPENGLER, J. D. JA RAIZENNE, M. E. (1991). Respiratory Health and PM₁₀ pollution : A Daily Time Series Analysis. *American Review of Respiratory Disease*, (144), 668–674.
- PÖSCHL, U. (2005). Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angewandte Chemie International Edition*, (44), 7520–7540.
- RISTIMÄKI, J., VIRTANEN, A., MARJAMÄKI, M., ROSTEDT, A. JA KESKINEN, J. (2002). On-line Measurement of Size Distribution and Effective Density of Submicron Aerosol Particles. *Journal of Aerosol Science*, (33), 1541–1557.
- SARI, A. JA KAYGUSUZ, K. (2001). Thermal Energy Storage System Using Stearic Acid as a Phase Change Material. *Solar Energy*, (71), 365–376.
- SAUKKO, E., KUULUVAINEN, H. JA VIRTANEN, A. (2012). A Method to Resolve the Phase State of Aerosol Particles. *Atmospheric Measurement Techniques*, (5), 259–265.
- SCHROEDER, D. V. (2000). *Thermal Physics*. Addison Wesley Longman.
- SEINFELD, J. H. JA PANDIS, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, 2nd painos.
- SILLANPÄÄ, S., NIEDERHAUSER, B. JA HEINONEN, M. (2006). Calibration of Primary Low Gas Flow Standards between MIKES and METAS. *Measurement*, (39), 26–33.

- SIPILÄ, M., LEHTIPALO, K., ATTOUI, M., NEITOLA, K., PETÄJÄ, T., AALTO, P. P., O'DOWD, C. D. JA KULMALA, M. (2009). Laboratory Verification of PH-CPC's Ability to Monitor Atmospheric Sub-3 nm Clusters. *Aerosol Science and Technology*, (43), 126–135.
- SMITH, D. P. H. (1986). The Electrohydrodynamic Atomization of Liquids. *IEEE Transactions on Industry Applications*, (22), 527–535.
- STOMMEL, Y. G. JA RIEBEL, U. (2005). A Corona-Discharge-Based Aerosol Neutralizer Designed for Use with the SMPS-System. *Journal of Electrostatics*, (63), 917–921.
- TAO, Y. JA MCMURRY, P. H. (1989). Vapor Pressures and Surface Free Energies of C14-C18 Monocarboxylic Acids and C5 and C6 Dicarboxylic Acids. *Environmental Science and Technology*, (23), 1519–1523.
- THOMSON, G. W. (1946). The Antoine Equation for Vapor-Pressure Data. *Chemical Reviews*, (38), 1–39.
- TOPAS (1998). *Condensation Aerosol Generator SLG 270 Instruction Manual*. TOPAS GmbH Technologie-orientierte Partikel-, Analysen- und Sensortechnik.
- TSI (2002). *Model 3025A Ultrafine Condensation Particle Counter, Instruction Manual*. TSI Incorporated.
- TSI (2007). *Model 3775 Condensation Particle Counter, Operation and Service Manual*. TSI Incorporated.
- TSI (2011). *Model 3776 Ultrafine Condensation Particle Counter, Operation and Service Manual*. TSI Incorporated.
- TSI (2014). Aerotrak Portable Particle Counter 9110. Saatavissa: <http://www.tsi.com/AEROTRAK-Portable-Particle-Counter-9110/>. Viitattu 6.2.2014.
- VIRTANEN, A., JOUTSENSAARI, J., KOOP, T., KANNOSTO, J., YLI-PIRILÄ, P., LESKINEN, J., MÄKELÄ, J. M., HOLOPAINEN, J. K., PÖSCHL, U., KULMALA, M., WORSNOP, D. R. JA LAAKSONEN, A. (2010). An Amorphous Solid State of Biogenic Secondary Organic Aerosol Particles. *Nature*, (467), 824–827.
- VIRTANEN, A., KANNOSTO, J., KUULUVAINEN, H., ARFFMAN, A., JOUTSENSAARI, J., SAUKKO, E., HAO, L., YLI-PIRILÄ, P., TIITTA, P., HOLOPAINEN, J. K., KESKINEN, J. K., WORSNOP, D. R., SMITH, A. JA LAAKSONEN, A. (2011). Bounce Behavior of Freshly Nucleated Biogenic Secondary Organic Aerosol Particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, (11), 8759–8766.

- WANG, S. C. JA FLAGAN, R. C. (1990). Scanning Electrical Mobility Spectrometer. *Aerosol Science and Technology*, (13), 230–240.
- WANG, X., CALDOW, R., SEM, G. J., HAMA, N. JA SAKURAI, H. (2010). Evaluation of a Condensation Particle Counter for Vehicle Emission Measurement: Experimental Procedure and Effects of Calibration Aerosol Material. *Journal of Aerosol Science*, (41), 306–318.
- WEN, S. JA HUANG, P. (2012). *Principles of Tribology*. John Wiley Sons, 1st painos.
- WHITBY, K. T. JA LIU, B. Y. H. (1968). Polystyrene Aerosols - Electrical Charge and Residue Size Distribution. *Atmospheric Environment*, (2), 103–116.
- WIEDENSOHLER, A. (1988). An Approximation of the Bipolar Charge Distribution for Particles in the Submicron Size Range. *Journal of Aerosol Science*, (19), 387–389.
- WOLFMEIER, U., SCHMIDT, H., HEINRICHS, F.-L., MICHALCZYK, G., PAYER, W., DIETSCH, W., BOEHLKE, K., HOHNER, G. JA WILDGRUBER, J. (2002). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Waxes. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 1st painos.
- WRIGHT, J., MATTINGLY, G., NAKAO, S., YOKOI, Y. JA TAKAMOTO, M. (1998). International Comparison of a NIST Primary Standard with an NRLM Transfer Standard for Small Mass Flow Rates of Nitrogen Gas. *Metrologia*, (35), 211–221.
- YAWS, C. L. (2012). Yaw's Critical Property Data for Chemical Engineers and Chemists. Knovel. Saatavissa: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpYCPDCECD/yaws-critical-property>. Viitattu 15.1.2014.
- YLI-OJANPERÄ, J. (2012). *Calibration of Aerosol Instruments in a Wide Particle Size Range*. Väitöskirja, Tampere University of Technology.
- YLI-OJANPERÄ, J., MÄKELÄ, J. M., MARJAMÄKI, M., ROSTEDT, A. JA KESKINEN, J. (2010). Towards Traceable Particle Number Concentration Standard: Single Charged Aerosol Reference (SCAR). *Journal of Aerosol Science*, (41), 719–728.
- YLI-OJANPERÄ, J., SAKURAI, H., IIDA, K., MÄKELÄ, J. M., EHARA, K. JA KESKINEN, J. (2012). Comparison of Three Particle Number Concentration Calibration Standards Through Calibration of a Single CPC in a Wide Particle Size Range. *Aerosol Science and Technology*, (46), 1163–1173.
- ZHANG, R., KHALIZOV, A., WANG, L., HU, M. JA XU, W. (2012). Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere. *Chemical Reviews*, (112), 1957–2011.

A. LIITTEET

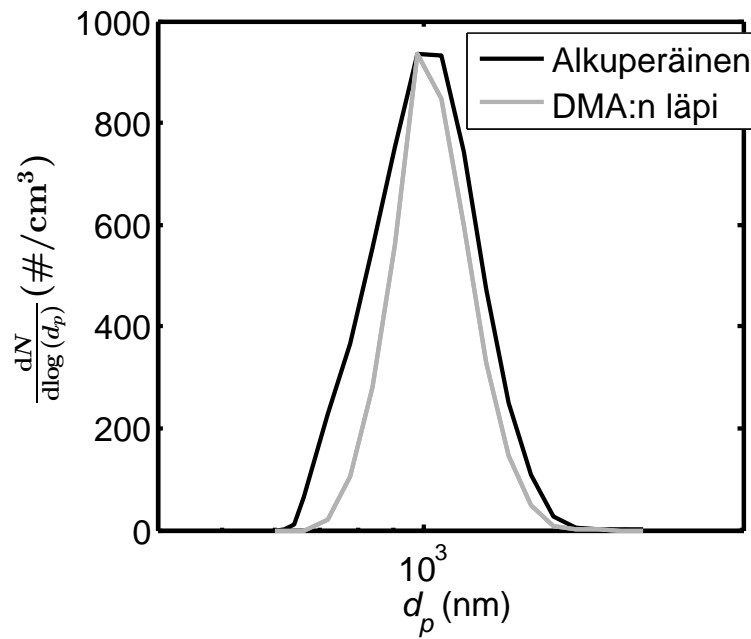
A.1 ELPI:n katkaisukoot

Taulukko A.1: ELPI:n impaktorin numero 217 katkaisukoot sileillä ja sintratuilla alustoilla sekä asteiden yläpaineet. ⁽¹⁾Marjamäki ja Keskinen (2004)

| Aste | Sileät d_{50} (nm) | Sintratut ⁽¹⁾ d_{50} (nm) | Paine (kPa) |
|------|-------------------------|---|-------------|
| 1 | 0.028 | 0.0238 | 10.00 |
| 2 | 0.0552 | 0.0349 | 22.00 |
| 3 | 0.0932 | 0.0537 | 38.39 |
| 4 | 0.156 | 0.1075 | 68.17 |
| 5 | 0.263 | 0.1994 | 89.18 |
| 6 | 0.383 | 0.3025 | 97.26 |
| 7 | 0.615 | 0.6084 | 99.73 |
| 8 | 0.950 | 0.9294 | 100.53 |
| 9 | 1.60 | 1.6445 | 101.03 |
| 10 | 2.40 | 2.4673 | 101.20 |
| 11 | 4.00 | 3.9319 | 101.25 |
| 12 | 6.70 | 7.1398 | 101.30 |

A.2 Tilavuuspitoisuuden määrittäminen DMPS-jakaumasta

Massakeräysten yhteydessä ei ollut mahdollista mitata aerosolin kokojakaumaa, joten aerosolin tilavuuspitoisuusjakauman määrittämiseen käytettiin aiemmin DOS- ja SA-hiukkasille DMPS:llä mitattuja jakaumia. Koska keräysten aikana DMA:ssa käytettiin eri virtauksia kuin jakaumia mitattaessa, jakaumat korjattiin kertomalla DMA-kolmiolla, jotta saatiin selville DMA:n läpäisevä jakauma. Kuvaan A.1 on piirretty mustalla SA-hiukkasten tilavuuspitoisuusjakauman määrittämisessä käytetty lukumääräpitoisuusjakauma.



Kuva A.1: Steariinihapon alkuperäinen DMPS-jakauma sekä jakauma DMA-kolmiolla kertomisen jälkeen.

DMA-kolmio on läpäisyfunktio, joka kuvaa kunkin liikkuvuuden tai liikkuvuuskoon läpäisyä käytetyillä DMA:n virtauksilla. DMA-kolmion kärkeä eli 100 %:n läpäisyä vastaa karakteristinen liikkuvuus, joka voidaan laskea kaavalla (3.1). Kaikissa massakeräyksissä DMA:n jännite oli 9600 V, joka vastaa hiukkaskokoa 981.1 nm. Kolmion kannat liikkuvuusakselilla lasketaan kaavoilla

$$Z_{\text{vasen}} = Z^* \cdot \frac{Q_{\text{sh}} - Q_{\text{mono}}}{Q_{\text{sh}}}, \quad (\text{A.1})$$

$$Z_{\text{oikea}} = Z^* \cdot \frac{Q_{\text{sh}} + Q_{\text{mono}}}{Q_{\text{sh}}}. \quad (\text{A.2})$$

Liikkuvuus voidaan muuttaa liikkuvuuskooksi kaavalla (3.2). Kuvaan A.1 harmaalla piirretty jakauma on SA-keräyksissä DMA:n läpäissyt jakauma.

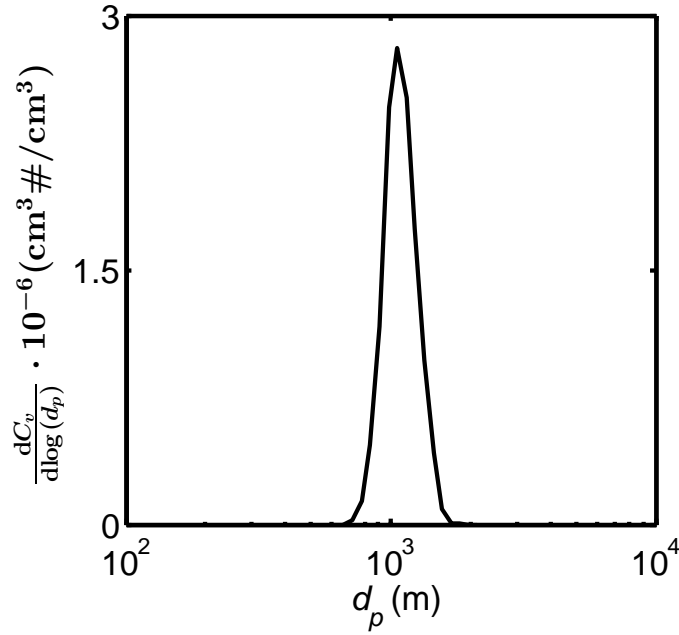
DMA:lla kertomisen jälkeen jakauman kokonaispitoisuus skaalattiin vastaamaan Faradayn kupilta mitatusta virrasta laskettua aerosolin kokonaispitoisuutta

$$N_{\text{FCAE}} = \frac{\Delta I}{Q\gamma ne\eta_{\text{FCAE}}}, \quad (\text{A.3})$$

jossa ΔI on nollavirralla korjattu sähkövirta, Q kupin läpi kulkeva tilavuusvirta, γ elektrometrin kalibrointikerroin, n hiukkasten keskimääräinen sähkövaraus, e alkeisvaraus ja η_{FCAE} Faradayn kupin havainnointitehokkuus. Nollavirran korjaus elektrometrille lasketaan vähentämällä mitatusta sähkövirran keskiarvosta I_{ka} ennen ja jälkeen mittausta mitattu nollavirran keskiarvo kaavalla

$$\Delta I = I_{ka} - \frac{I_{nolla-} + I_{nolla+}}{2}, \quad (\text{A.4})$$

jossa I_{nolla-} on ennen hiukkasten keräystä mitattu ja I_{nolla+} keräyksen jälkeen mitattu nollavirran keskiarvo. Lopullinen tilavuusjakauma saadaan painottamalla lukumääräpitoisuusjakaumaa yhden hiukkasen tilavuudella. Kuvassa A.2 on eräässä SA-hiukkasten mittauksessa käytetty tilavuuspitoisuusjakauma.



Kuva A.2: Eräässä SA-hiukkasten keräyksessä määritetty tilavuuspitoisuusjakauma.

A.3 Käyttöohje

Lämmitys

SCAR lämmitetään vastaavalla tavalla kuin nestemäisiä hiukkasia tuotettaessa. Uunin läpi laitetaan kulkemaan typpivirtaus säätämällä pirskottimen paine noin yhteen baariin. Putkiuunen lasin päätyihin kulkeva jäähdytysilma laitetaan samalla päälle. Putkiuunin jälkeinen laimennosvirtaus säädetään noin lukemaan 10 l/min ja vesipumpun sähköjohto kytketään verkkovirtaan. Putkiuuni lämmitetään ohjelmalla lämpötilaan $T = 900\text{ °C}$. Uunin lämmitys kestää noin 1.5 tuntia.

Kiinteiden hiukkasten tuottaminen

Kiinteiden hiukkasten tuottamiseksi laitteistossa on kolme lämmitintä. Pitämällä esilämmitintä vähintään viisi astetta saturaattorin lämpötilaa korkeammalla estetään homogeeninen nukleatio saturaattorissa. Jälkilämmittimen lämpötilan tulee myös vastaavasti olla aina 3 – 5 astetta saturaattorin lämpötilaa suurempi.

Lämpö johtuu jälkilämmittimestä saturaattoriin, minkä vuoksi osien välillä lämpötilaero voi korkeimmillaan olla muutaman kymmenen asteen luokkaa. Tämän vuoksi esi- ja jälkilämmitintä ei voida suoraan nostaa korkeisiin lämpötiloihin. Pieniä hiukkaskokoja tuotettaessa esi- ja jälkilämmitin voidaan nostaa esimerkiksi 80 asteeseen nostamalla lämpötiloja noin 5 – 10 astetta kerrallaan. Edellisten lämpötilojen tasoituttua nostetaan ainoastaan saturaattorin lämpötilaa, kunnes saturaattorin lämpötila on muutaman asteen jälkilämmittimen lämpötilaa matalampi. Tämän jälkeen esi- ja jälkilämmittimen lämpötilaa voidaan jälleen nostaa parikymmentä astetta. Lämpötilojen tasoituttua nostetaan saturaattorin lämpötilaa. Suurimpia hiukkaskokoja tuotettaessa esilämmitin voidaan pitää esimerkiksi 110 asteessa. Tällöin voidaan kasvattaa hiukkasia nostamalla vuorotellen jälkilämmittimen ja saturaattorin lämpötilaa siten, että jälkilämmittimen lämpötila on koko ajan korkeampi kuin saturaattorin. Taulukkoon A.2 on koottu esimerkkejä laitteiston lämpötiloista eri hiukkaskokojen tuottamiseksi.

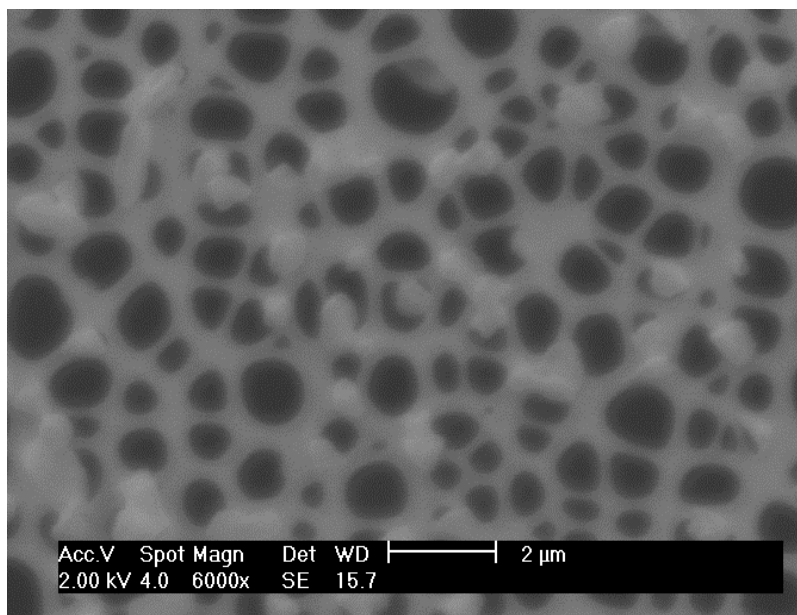
Laitteiston jäähdytys

Virtauksen pitää antaa kulkea kasvatusosan läpi jäähdytyksen ajan. Saturaattori laitetaan ensimmäisenä jäähtymään esilämmittimen kanssa. Saturaattorin ja jälkilämmittimen lämpötilaero on hyvä olla jäähdytyksen ajan pari kymmentä astetta. Virtauksen ajamisen kasvatusosan läpi voi lopettaa ja laitteiston sammuttaa, kun kaikkien komponenttien lämpötilat ovat alle 70 °C.

Taulukko A.2: Esimerkkilämpötiloja eri hiukkaskokojen tuottamiseksi.

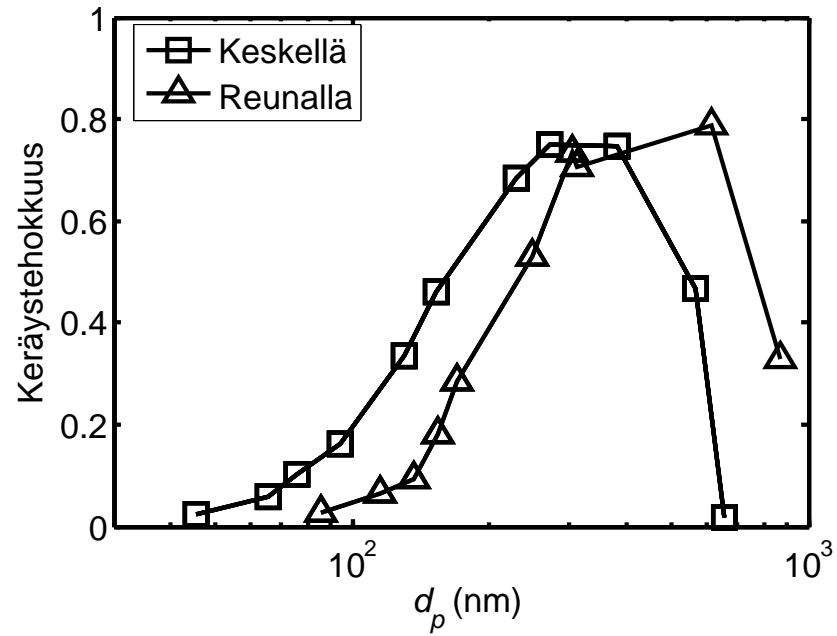
| T_e (°C) | T_s (°C) | T_j (°C) | d_p (nm) |
|------------|------------|------------|------------|
| 80 | 70 | 80 | 53 |
| 95 | 79 | 95 | 130 |
| 95 | 83 | 95 | 200 |
| 95 | 89 | 95 | 325 |
| 95 | 92.5 | 95 | 400 |
| 100 | 95 | 100 | 510 |
| 110 | 104 | 107 | 720 |
| 110 | 113 | 118 | 840 |
| 110 | 115 | 118 | 1000 |
| 110 | 124 | 128 | 1300 |
| 110 | 133 | 136 | 1700 |

A.4 SEM-kuva



Kuva A.3: SEM-kuva steariinihapolla kasvatetuista hiukkasista.

A.5 Esimerkki SA-hiukkasilla mitatusta keräystehokkuuskäyrästä



Kuva A.4: Virtauksen reunalla ja keskellä kasvavilla SA-hiukkasilla määritetty ELPI:n neljännen asteen keräystehokkuuskäyrä sintratuilla keräysalustoilla.